

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年1 月13 日 (13.01.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/003230 A1

(51) 国際特許分類: C08L 33/06, C08K 5/00  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/009624  
(22) 国際出願日: 2004 年6 月30 日 (30.06.2004)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願2003-193786 2003 年7 月8 日 (08.07.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島3丁目2-4 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大野 重樹 (OHNO, Shigeki) [JP/JP]; 〒5660072 大阪府摂津市島飼西5-1-1 鐘淵化学工業株式会社大阪工場 Osaka (JP). 中川 佳樹 (NAKAGAWA, Yoshiki) [JP/JP]; 〒5660072 大阪府摂津市島飼西5-1-1 鐘淵化学工業株式会社大阪工場 Osaka (JP).

(74) 共通の代表者: 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島3丁目2-4 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CURING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 硬化性組成物

(57) Abstract: A curing composition is disclosed which is composed of a (meth)acrylic polymer having at least one crosslinkable functional group and a surface tackiness modifying agent having a melting point of not less than 30°C but not more than 200°C at a pressure of 1 atm. The surface tackiness modifying agent is preferably an aliphatic hydrocarbon compound, an aliphatic carboxylic acid, an aliphatic alcohol, an aliphatic carboxylate, a natural wax, an aliphatic carboxylic amide, an organic polymer, or the like. By using this curing composition, it is possible to reduce surface tackiness in a cured product.

(57) 要約: 架橋性官能基を少なくとも1個有する(メタ)アクリル系重合体、及び、圧力1 atm下で融点30°C以上200°C以下の表面タック改質剤からなる硬化性組成物を用いる。表面タック改質剤としては、脂肪族炭化水素系化合物、脂肪族カルボン酸、脂肪族アルコール、脂肪族カルボン酸エステル、天然ワックス、脂肪族カルボン酸アミド、又は有機重合体等が好ましい。本発明により、硬化物の表面タックを減少させることが可能である。

WO 2005/003230 A1

## 明細書

## 硬化性組成物

## 技術分野

- 5 本発明は、架橋性官能基を少なくとも1個有する制御ラジカル重合により製造される（メタ）アクリル系重合体（I）100重量部に対し、圧力1 atm下での融点が30℃以上200℃以下である表面タック改質剤（II）を0.1～10重量部含有する硬化性組成物に関する。

## 10 背景技術

- 架橋性官能基として、例えばケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、室温においても湿分等によりシロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基（以下、「架橋性シリル基」とも言う）を少なくとも1個有する（メタ）アクリル系重合体、あるいはその組成物から得られる硬化物は、耐熱性あるいは耐候性に優れ、特に限定はされないが、建築用弾性シーリング材や複層ガラス用シーリング材等のシーリング材、太陽電池裏面封止材などの電気・電子部品材料、電線・ケーブル用絶縁被覆材などの電気絶縁材料、粘着剤、接着剤、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、コーティング材、発泡体、電気電子用ポッティング剤、フィルム、ガスケット、注型材料、各種成形材料、および、網入りガラスや合わせガラス端面（切断部）の防錆・防水用封止材、自動車部品や電機部品、各種機械部品等のシール等の様々な用途に利用可能である。

- また、このような架橋性シリル基を有する（メタ）アクリル系重合体としては珪素原子1つあたり2つの加水分解性基が結合してなる加水分解性珪素基を有する重合体が用いられることが多い。しかし、特に非常に速い硬化速度を必要とする場合、例えば、シーリング材や接着剤等の用途や低温で使用する場合等において、その硬化速度は充分ではない。また、硬化後の柔軟性を持たせるために架橋

## 2

密度を低下させると、架橋密度が充分でないためにべたつき（表面タック）があるという問題がある。そのため、このような重合体をシーリング材、接着剤、塗料、ポッティング剤等の用途に用いると、塵埃や土砂などの付着、または基材同士の間接等の問題が生じ好ましくない。

- 5      そこで従来では架橋性シリル基を少なくとも1個有する有機重合体に、空気硬化性物質及び／又は光硬化性樹脂を添加して表面タックの改善を図っている（例えば、特許文献1参照）。さらに表面タック改善のために、光硬化性官能基含有含フッ素共重合体を添加している例もある（例えば、特許文献2参照）。また架橋性官能基を有する重合体として、ウレタンプレポリマー及び、変成ポリサルファイドポリマーに液状炭化水素を添加して表面タックの改善を図っている例もある（例えば、特許文献3参照）。

〔特許文献1〕

特開2000-273439号公報、特開平3-294361号公報、特開平2-117954号公報

- 15      〔特許文献2〕

特開2001-81329号公報、特開平9-291184号公報、

〔特許文献3〕

特開2001-354946号公報、特開平7-228862号公報

20      発明の開示

しかしながら、上記の表面タック改善に必要な添加剤は全て液状であり、硬化性組成物（配合物）を硬化前に長期保存していると、重合体と添加剤が分離することがある。このように分離した配合物を硬化させた場合は、均一な硬化物が得られないことがあり、表面タック改善効果も充分ではなく機械物性なども劣ると

- 25      という問題が生じることがある。

そこで本発明では、前述の問題を解消しようとするものである。すなわち、硬化

性組成物（配合物）を硬化前に長期保存しても実質的に分離することなく、均一で表面タックの改善された硬化物が得られ、かつシーリング材、接着剤、塗料、ポッティング剤等に用いられる組成物を提供することを目的とする。

5      本発明者等は、このような問題を解決するために鋭意検討した結果、制御ラジカル重合により製造される、架橋性官能基を少なくとも1個有する（メタ）アクリル系重合体100重量部、及び、圧力1 atm下での融点が30℃以上200℃以下である表面タック改質剤0.1～10重量部を含有する硬化性組成物により、上記課題を解決することを見出し、本発明を完成させた。

10      すなわち、本発明は、制御ラジカル重合により製造される、架橋性官能基を少なくとも1個有する（メタ）アクリル系重合体（I）100重量部に対し、圧力1 atm下での融点が30℃以上200℃以下である表面タック改質剤（I.I）0.1～10重量部を含有する硬化性組成物に関するものである。

（メタ）アクリル系重合体（I）は、特に限定はされないが、分子量分布、すなわち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）の比（Mw/Mn）の値が、1.8未満であるのが好ましい。

15

（メタ）アクリル系重合体（I）の架橋性官能基としては、限定はされないが、架橋性シリル基、アルケニル基、水酸基、アミノ基、重合性の炭素-炭素二重結合、またはエポキシ基等が好ましい。

20

（メタ）アクリル系重合体（I）の架橋性官能基の位置は、限定はされないが、重合体（I）の末端にあることが好ましい。重合体（I）の主鎖内部に同様の官能基を有しても構わないが、架橋させた硬化物にゴム弾性を求める場合等には末端のみに官能基を有することが好ましい。

25      （メタ）アクリル系重合体（I）の架橋性官能基の数は、特に限定されないが、より架橋性の高い硬化物を得るためには、通常、平均して1個以上、好ましく



は1. 2個以上、より好ましくは1. 5個以上である。

(メタ) アクリル系重合体 (I) は、リビングラジカル重合により製造されることが好ましく、中でも原子移動ラジカル重合により製造されることが好ましい。原子移動ラジカル重合は、限定はされないが、周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素より選ばれる金属の錯体を触媒とすることが好ましく、銅、ニッケル、ルテニウム、又は鉄の錯体からなる群より選ばれる金属の錯体がより好ましく、銅の錯体が特に好ましい。

本発明の圧力1 atm下での融点が30℃以上200℃以下である表面タック改質剤 (II) の融点は、特に限定はされないが、作業性や硬化物の機械物性等の点から40℃以上150℃以下であることが好ましい。

表面タック改質剤 (II) の分子構造は、限定はされないが、脂肪族炭化水素系化合物、脂肪族カルボン酸、脂肪族アルコール、脂肪族カルボン酸エステル、天然ワックス、脂肪族カルボン酸アミド、および有機重合体からなる群より選ばれることが好ましい。

## 15 発明を実施するための最良の形態

本発明は、硬化性組成物に関する。具体的には、制御ラジカル重合により製造される、架橋性官能基を少なくとも1個有する (メタ) アクリル系重合体 (I) 100重量部、及び、圧力1 atm下での融点が30℃以上200℃以下である表面タック改質剤 (II) 0. 1～10重量部を含有する硬化性組成物に関するものである。

以下に、本発明の硬化性組成物について詳述する。

<< (メタ) アクリル系重合体 (I) について >>

<主鎖>

25 本発明の (メタ) アクリル系重合体は、(メタ) アクリル系モノマーにより構成された重合体でもよく、または、(メタ) アクリル系モノマーと他のモノマー

とにより構成された重合体でもよい。(メタ)アクリル系モノマーと他のモノマーとにより構成された重合体である場合は、他のモノマー単位が本発明の効果を損なわない範囲内で含まれることが好ましい。具体的には、重合体全体に対して、他のモノマー単位が、通常、50重量%以下含まれ、好ましくは30重量%以下であり、さらに好ましくは20重量%以下である。また、本発明の(メタ)アクリル系モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸エステルなどの(メタ)アクリル基を有するモノマーを挙げることができる。

本発明の(メタ)アクリル系重合体の主鎖を構成する(メタ)アクリル系モノマーとしては特に限定されず、各種のものを用いることができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸tert-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ペンチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トリル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、γ-(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロエチルパーフルオロブチルメチル、

(メタ) アクリル酸 2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、  
(メタ) アクリル酸パーフルオロエチル、(メタ) アクリル酸パーフルオロメチル、  
(メタ) アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ) アクリル酸 2,  
2-ジパーフルオロメチルエチル、(メタ) アクリル酸パーフルオロメチルパー  
5 フルオロエチルメチル、(メタ) アクリル酸 2-パーフルオロメチル-2-パー  
フルオロエチルエチル、(メタ) アクリル酸 2-パーフルオロヘキシルメチル、  
(メタ) アクリル酸 2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ) アクリル酸 2-  
パーフルオロデシルメチル、(メタ) アクリル酸 2-パーフルオロデシルエチル  
、(メタ) アクリル酸 2-パーフルオロヘキサデシルメチル、(メタ) アクリル  
10 酸 2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ) アクリル系モノマーが挙げ  
られる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。(メタ) アクリルとは、アクリルおよび/またはメタクリルを表わす。

一般建築用等の用途においては配合物の低粘度、硬化物の低モジュラス、高伸び、耐候、耐熱性等の物性が要求される点から、アクリル酸ブチルモノマーが更に好ましい。一方、自動車用途等の耐油性等が要求される用途においては、アクリル酸エチルを主とした共重合体が更に好ましい。このアクリル酸エチルを主とした共重合体は耐油性に優れるが低温特性(耐寒性)にやや劣る傾向があるため、その低温特性を向上させるために、アクリル酸エチルの一部をアクリル酸ブチルに置き換えることも可能である。ただし、アクリル酸ブチルの比率を増やすに伴いその良好な耐油性が損なわれていくので、耐油性が要求される用途にはその比率は40重量%(以下、単に%ということもある)以下にするのが好ましく、更には30重量%以下にするのがより好ましい。また、耐油性を損なわずに低温特性等を改善するために側鎖のアルキル基に酸素が導入されたアクリル酸 2-メトキシエチルやアクリル酸 2-エトキシエチル等を用いるのも好ましい。ただし、  
25 側鎖にエーテル結合を持つアルコキシ基の導入により耐熱性が劣る傾向にあるので、耐熱性が要求されるときには、その比率は40%以下にするのが好ましい。

各種用途や要求される目的に応じて、必要とされる耐油性や耐熱性、低温特性等の物性を考慮し、その比率を変化させ、適した重合体を得ることが可能である。

例えば、限定はされないが耐油性や耐熱性、低温特性等の物性バランスに優れているものとしては、アクリル酸エチル／アクリル酸ブチル／アクリル酸2-メト

5 キシエチル（モル比で40～50／20～30／40～20）の共重合体等が挙げられる。

本発明の（メタ）アクリル系重合体の分子量分布、すなわち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定した重量平均分子量（ $M_w$ ）と数平均分子量（ $M_n$ ）との比（ $M_w/M_n$ ）は、特に限定されないが、好ましくは1

10 . 8未満であり、より好ましくは1.7以下であり、さらに好ましくは1.6以下であり、なお好ましくは1.5以下であり、特に好ましくは1.4以下であり、最も好ましくは1.3以下である。本発明でのGPC測定においては、通常、移動相としてクロロホルムを用い、測定はポリスチレンゲルカラムにておこない、数平均分子量等はポリスチレン換算で求めることができる。

15 本発明における（メタ）アクリル系重合体の数平均分子量は特に制限はないが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した場合、500～1,000,000の範囲が好ましく、1,000～100,000がより好ましく、5,000～50,000がさらに好ましい。

#### <主鎖の合成法>

20 本発明における、（メタ）アクリル系重合体の合成法は、制御ラジカル重合であり、限定はされないが、リビングラジカル重合が好ましく、原子移動ラジカル重合がより好ましい。以下にこれらについて説明する。

#### 制御ラジカル重合

ラジカル重合は、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化物などを用いて、

25 特定の官能基を有するモノマーとビニル系モノマーとを単に共重合させる「一般的なラジカル重合法」と、末端などの制御された位置に特定の官能基を導入する

ことが可能な「制御ラジカル重合法」に分類できる。

「一般的なラジカル重合法」は簡便な方法であるが、この方法では特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合体中に導入されないので、官能化率の高い重合体を得ようとした場合には、このモノマーをかなり大量に使う必要があり、逆に少量使用ではこの特定の官能基が導入されない重合体の割合が大きくなるという問題点がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

「制御ラジカル重合法」は、更に、特定の官能基を有する連鎖移動剤を用いて重合をおこなうことにより末端に官能基を有するビニル系重合体を得られる「連鎖移動剤法」と、重合生長末端が停止反応などを起こさずに生長することによりほぼ設計どおりの分子量の重合体を得られる「リビングラジカル重合法」とに分類することができる。

「連鎖移動剤法」は、官能化率の高い重合体を得ることが可能であるが、開始剤に対してかなり大量の特定の官能基を有する連鎖移動剤が必要であり、処理も含めて経済面で問題がある。また上記の「一般的なラジカル重合法」と同様、フリーラジカル重合であるため分子量分布が広く、粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

これらの重合法とは異なり、「リビングラジカル重合法」は、重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御の難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い ( $M_w/M_n$  が 1.1 ~ 1.5 程度) 重合体を得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量は自由にコントロールすることができる。

従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、上記特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましいものである。

なお、リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことをいうが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。

- 5 「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、たとえばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.)、1994年、116巻、7943  
10 頁に示されるようなコバルトポルフィリン錯体を用いるもの、マクロモレキュールズ (Macromolecules)、1994年、27巻、7228頁に示されるようなニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの、有機ハロゲン化物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」 (Atom Transfer Radical Polymerization : ATRP) などがあげられる。

- 「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化  
15 スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的に有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有する(メタ)アクリル  
20 系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えばMatyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、7901頁、サイエンス (Science) 1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報、WO9  
25 8/01480号公報、WO98/40415号公報、あるいはSawamotoら、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、

28巻、1721頁、特開平9-208616号公報、特開平8-41117号公報などが挙げられる。

本発明において、これらのリビングラジカル重合のうちどの方法を使用するかは特に制約はないが、原子移動ラジカル重合が好ましい。

- 5     以下にリビングラジカル重合について詳細に説明していくが、その前に、後に説明する（メタ）アクリル系重合体の製造に用いることができる制御ラジカル重合のうちの一つ、連鎖移動剤を用いた重合について説明する。連鎖移動剤（テロマー）を用いたラジカル重合としては、特に限定されないが、本発明に適した末端構造を有したビニル系重合体を得る方法としては、次の2つの方法が例示される。
- 10    る。

- 特開平4-132706号公報に示されているようなハロゲン化炭化水素を連鎖移動剤として用いてハロゲン末端の重合体を得る方法と、特開昭61-271306号公報、特許2594402号公報、特開昭54-47782号公報に示されているような水酸基含有メルカプタンあるいは水酸基含有ポリスルフィド等を連鎖移動剤として用いて水酸基末端の重合体を得る方法である。
- 15    を連鎖移動剤として用いて水酸基末端の重合体を得る方法である。

以下に、リビングラジカル重合について説明する。

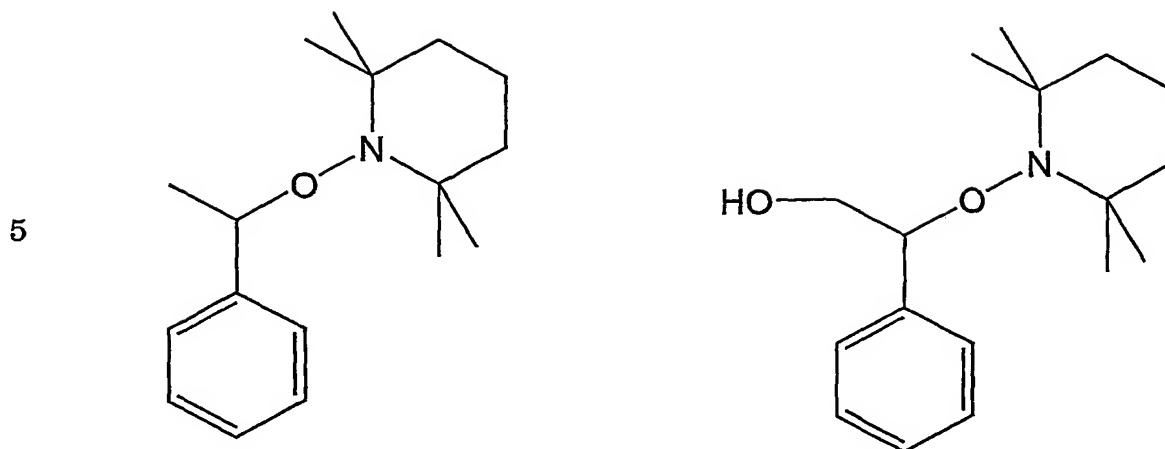
- そのうち、まず、ニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる方法について説明する。この重合では一般に安定なニトロキシフリーラジカル（ $=N-O\cdot$ ）をラジカル捕捉剤として用いる。このような化合物類としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-置換-1-ピペリジニルオキシラジカルや2, 2, 5, 5-置換-1-ピロリジニルオキシラジカル等、環状ヒドロキシアミンからのニトロキシフリーラジカルが好ましい。置換基としてはメチル基やエチル基等の炭素数4以下のアルキル基が適当である。具体的なニトロキシフリーラジカル化合物としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル（TEMPO）、2, 2, 6, 6-テトラエチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、
- 20    ないが、2, 2, 6, 6-置換-1-ピペリジニルオキシラジカルや2, 2, 5, 5-置換-1-ピロリジニルオキシラジカル等、環状ヒドロキシアミンからのニトロキシフリーラジカルが好ましい。置換基としてはメチル基やエチル基等の炭素数4以下のアルキル基が適当である。具体的なニトロキシフリーラジカル化合物としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル（TEMPO）、2, 2, 6, 6-テトラエチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、
- 25    ジニルオキシラジカル（TEMPO）、2, 2, 6, 6-テトラエチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、

2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-オキソ-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシラジカル、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2-イソインドリニルオキシラジカル、N, N-ジ-*t*-ブチルアミンオキシラジカル等が挙げられる。ニトロキシフリーラジカルの代  
5 わりに、ガルビノキシル (galvinoxyl) フリーラジカル等の安定なフリーラジカルを用いても構わない。

上記ラジカル捕捉剤はラジカル発生剤と併用される。ラジカル捕捉剤とラジカル発生剤との反応生成物が重合開始剤となって付加重合性モノマーの重合が進行すると考えられる。両者の併用割合は特に限定されるものではないが、ラジカル  
10 キャッピング剤1モルに対し、ラジカル発生剤0.1~10モルが適当である。ラジカル発生剤としては、種々の化合物を使用することができるが、重合温度条件下で、ラジカルを発生しうるパーオキシドが好ましい。このパーオキシドとしては、限定はされないが、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシ  
15 ド等のジアルキルパーオキシド類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等のパーオキシカーボネート類、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル類等がある。特にベンゾイルパーオキシドが好ましい。さらに、パーオキシドの代わりにアゾビスイソブチロニトリルのようなラジカル発生性アゾ化合物等のラジカル発生剤も使用しうる。

Macromolecules 1995, 28, P. 2993で報告されているように、ラジカル捕捉剤とラジカル発生剤を併用する代わりに、下図のようなアルコキシアミン化合物を開始剤として用いても構わない。





アルコキシアミン化合物を開始剤として用いる場合、それが上図で示されているような水酸基等の官能基を有するものを用いると、末端に官能基を有する重合体  
10 得られる。これを本発明の方法に利用すると、末端に官能基を有する重合体  
得られる。

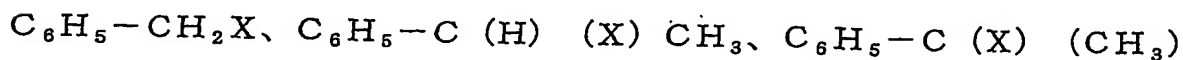
上記のニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる重合で用いられるモノマー、溶媒、重合温度等の重合条件は、限定されないが、次に説明する原子移動  
15 動ラジカル重合について用いるものと同様で構わない。

#### 原子移動ラジカル重合

次に、本発明のリビングラジカル重合としてより好ましい原子移動ラジカル重合  
合法について説明する。

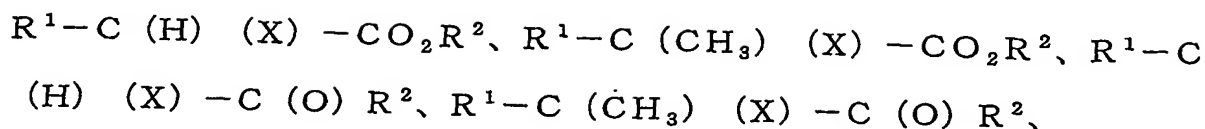
この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素－  
20 ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物（例えば、 $\alpha$ 位にハロゲンを有するカル  
ボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物）、あるいはハロゲン化  
スルホニル化合物等が開始剤として用いられる。

具体的に例示するならば、

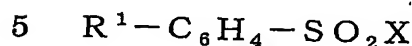


25

（ただし式中、 $C_6H_5$ はフェニル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、 $X$ は塩素、臭素、またはヨウ素)

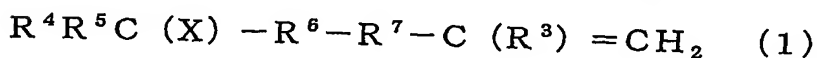


(式中、 $R^1$ は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、 $X$ は塩素、臭素、またはヨウ素)

等が挙げられる。

- 原子移動ラジカル重合の開始剤として、重合を開始する官能基以外の官能基を有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いることもできる。このような場合、一方の主鎖末端に官能基を、他方の主鎖末端に原子移動ラジカル重合の生長末端構造を有する(メタ)アクリル系重合体が製造される。このような官能基としては、アルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。

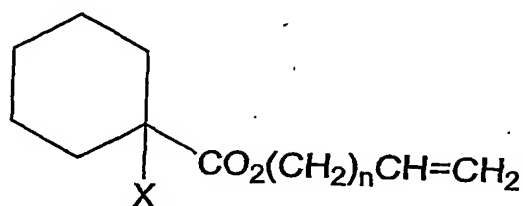
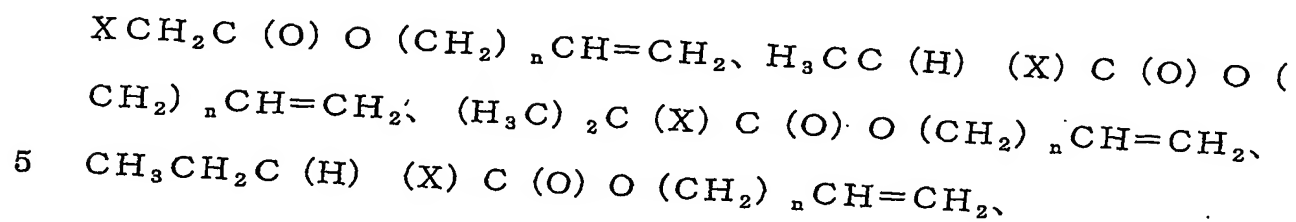
- 15 アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては限定されず、例えば、一般式(1)に示す構造を有するものが例示される。



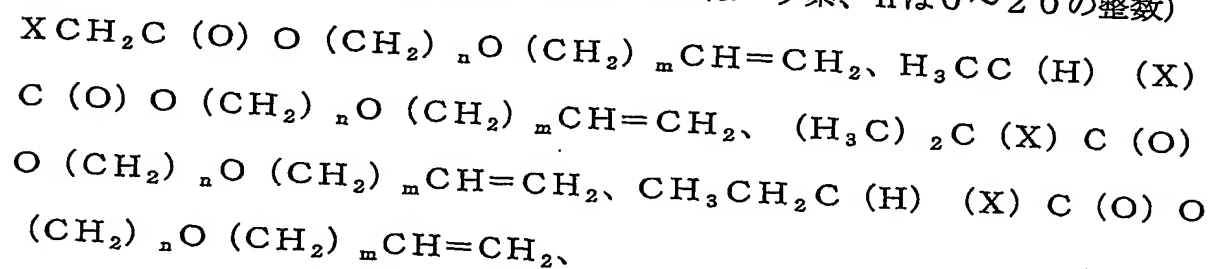
- (式中、 $R^3$ は水素、またはメチル基、 $R^4$ 、 $R^5$ は水素、または、炭素数1～20の1価のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、または他端において相互に連結したもの、 $R^6$ は、 $-C(O)O-$ (エステル基)、 $-C(O)-$ (ケト基)、または $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基、 $R^7$ は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいても良い、 $X$ は塩素、臭素、またはヨウ素)

- 置換基 $R^4$ 、 $R^5$ の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。 $R^4$ と $R^5$ は他端において連結して環状骨格を形成していてもよい。

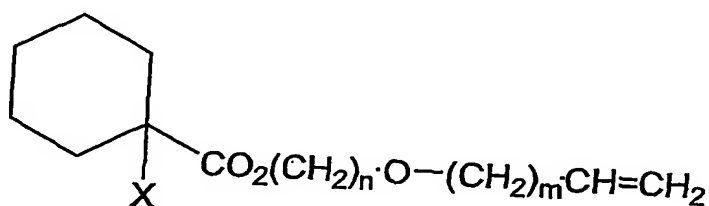
一般式 (1) で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、



10 (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

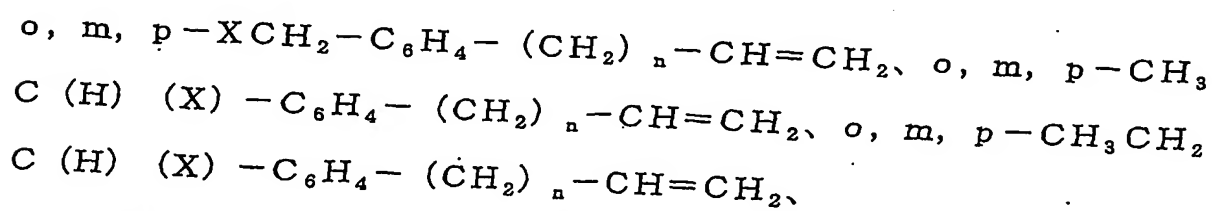


15

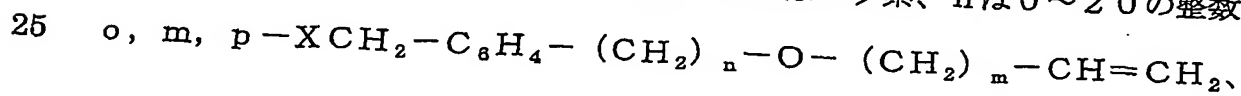


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、

20 mは0～20の整数)



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)



o, m, p-CH<sub>3</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-C  
H=CH<sub>2</sub>、o, m, p-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O  
-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>CH=CH<sub>2</sub>、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、

5 mは0～20の整数)

o, m, p-XCH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH=CH<sub>2</sub>、o, m, p-C  
H<sub>3</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH=CH<sub>2</sub>、o, m, p-CH  
<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH=CH<sub>2</sub>、

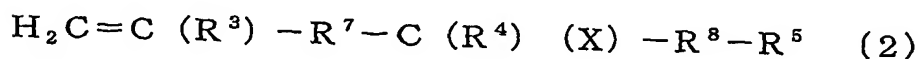
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

10 o, m, p-XCH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-CH=CH<sub>2</sub>  
、o, m, p-CH<sub>3</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)  
<sub>m</sub>-CH=CH<sub>2</sub>、o, m, p-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH  
<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-CH=CH<sub>2</sub>、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、

15 mは0～20の整数)

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式(2)で示され  
る化合物が挙げられる。



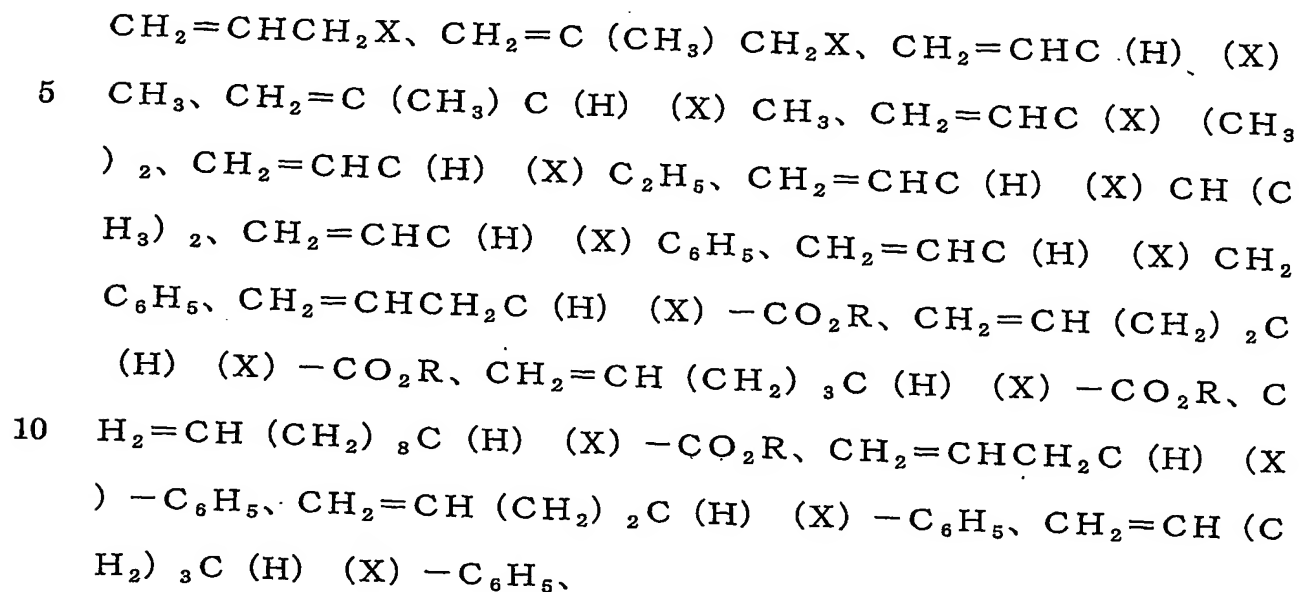
(式中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>、Xは上記に同じ、R<sup>8</sup>は、直接結合、-C(O)

20 O- (エステル基)、-C(O)- (ケト基)、または、o-, m-, p-フェ  
ニレン基を表す)

R<sup>7</sup>は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基(1個以上のエーテル結  
合を含んでいても良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合して  
いる炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は  
25 、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、R<sup>8</sup>として  
C(O)O基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であって

もよい。R<sup>7</sup>が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、R<sup>8</sup>としてはC(O)O基、C(O)基、フェニレン基が好ましい。

一般式(2)の化合物を具体的に例示するならば、



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)

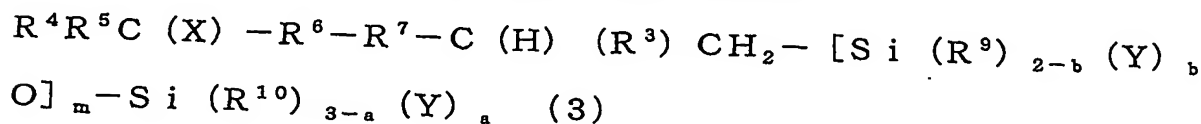
15 等を挙げることができる。

アルケニル基を有するハロゲン化スルホニル化合物の具体例を挙げるならば、  
 o-, m-, p-CH<sub>2</sub>=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>X、o-, m-, p-  
 -CH<sub>2</sub>=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>X、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)

20 等である。

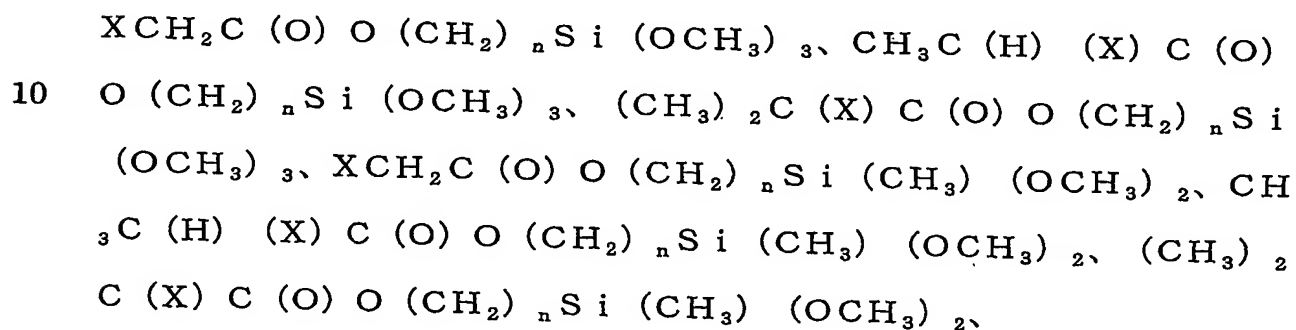
上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に限定されず、例えば一般式(3)に示す構造を有するものが例示される。



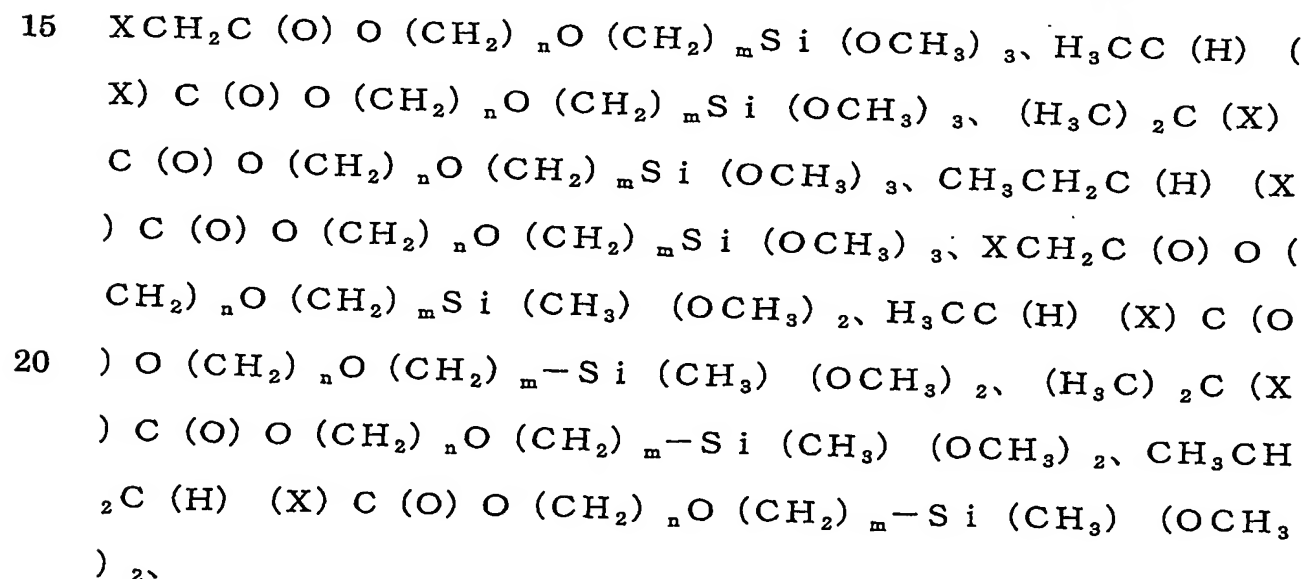
25 (式中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、Xは上記に同じ、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または

(R')<sub>3</sub>SiO- (R' は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい) で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R<sup>9</sup>またはR<sup>10</sup>が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個  
 5 以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。aは0, 1, 2, または3を、また、bは0, 1, または2を示す。mは0~19の整数である。ただし、a+mb ≥ 1であることを満足するものとする)

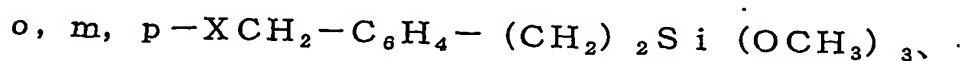
一般式(3)の化合物を具体的に例示するならば、



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは0~20の整数、)



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは1~20の整数、mは0  
 25 ~20の整数)



- o, m, p-CH<sub>3</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、o, m, p-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、o, m, p-XCH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、o, m, p-CH<sub>3</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、o, m, p-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、o, m, p-XCH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、o, m, p-CH<sub>3</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、o, m, p-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、o, m, p-XCH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、o, m, p-CH<sub>3</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、o, m, p-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、o, m, p-XCH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、o, m, p-CH<sub>3</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、o, m, p-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

等が挙げられる。

上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに、一般式(4)で示される構造を有するものが例示される。

- (R<sup>10</sup>)<sub>3-a</sub>(Y)<sub>a</sub>Si-[OSi(R<sup>9</sup>)<sub>2-b</sub>(Y)<sub>b</sub>]<sub>m</sub>-CH<sub>2</sub>-C(H)(R<sup>3</sup>)-R<sup>7</sup>-C(R<sup>4</sup>)(X)-R<sup>8</sup>-R<sup>5</sup> (4)

(式中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、a、b、m、X、Yは上記に同じ)

このような化合物を具体的に例示するならば、

- (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(H)(X)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(H)(X)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、

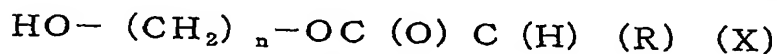
## 19

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_9\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_9\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)

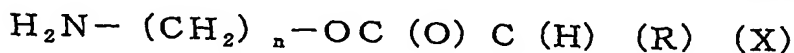
等が挙げられる。

上記ヒドロキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

上記アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

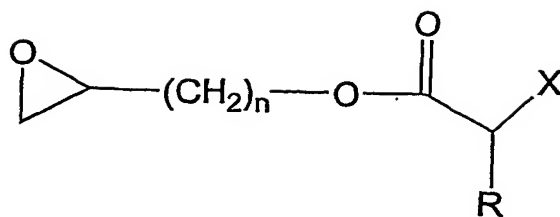


(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

上記エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。



20



5

(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

生長末端構造を1分子内に2つ以上有する重合体を得るためには、2つ以上の開始点を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いるのが好ましい。具体的に例示するならば、

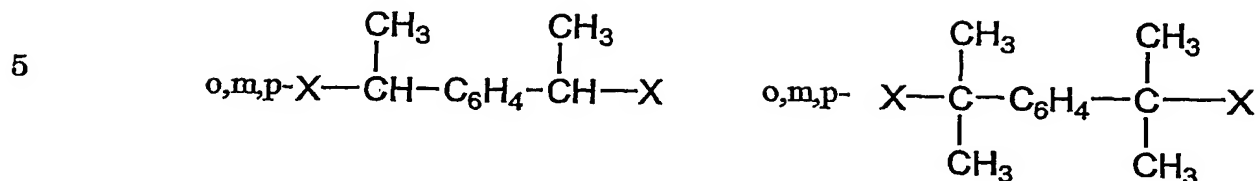
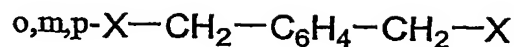
10

15

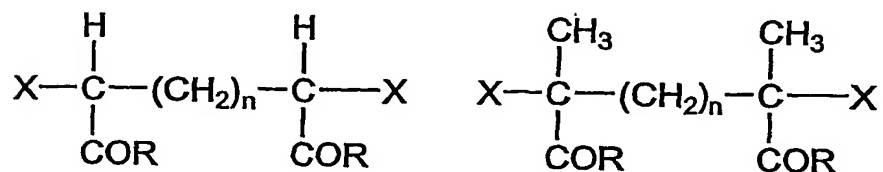
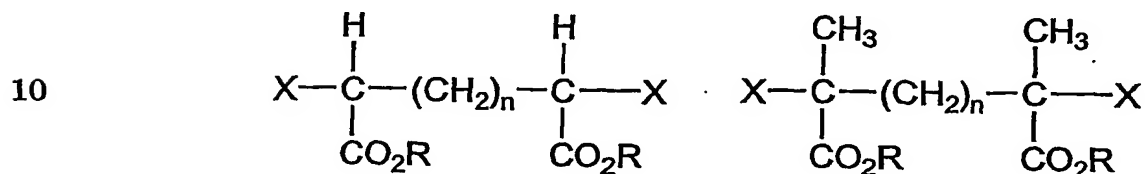
20

25

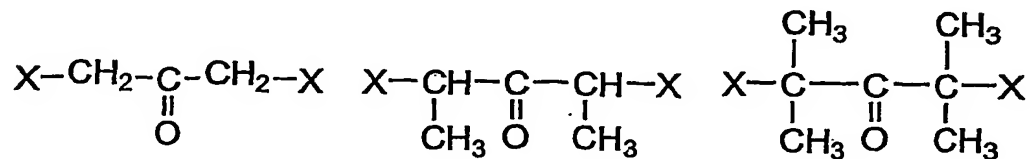
21



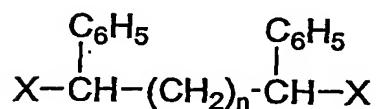
(式中、 $C_6H_4$ はフェニレン基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



15 (式中、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、nは0～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

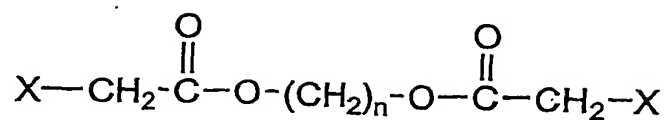


20

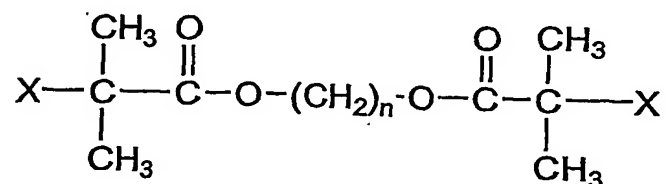
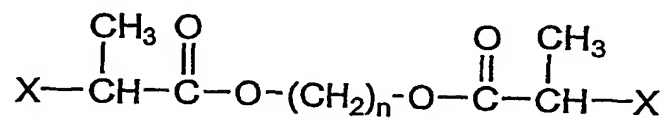


(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

25

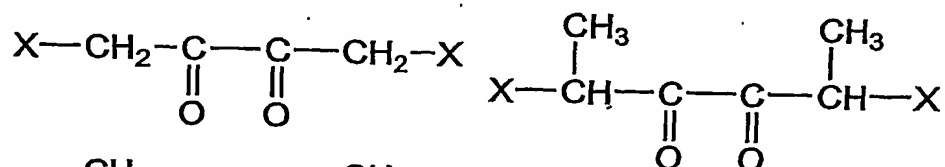


5

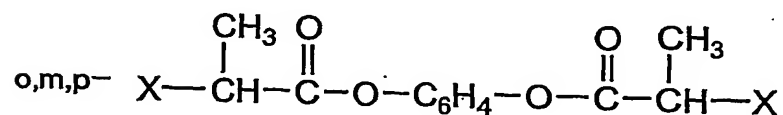
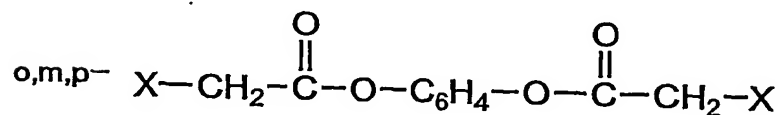
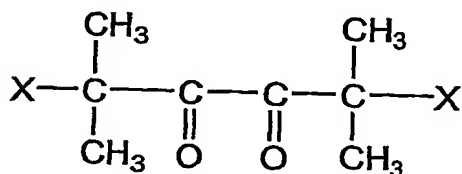


(式中、nは1～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

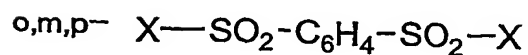
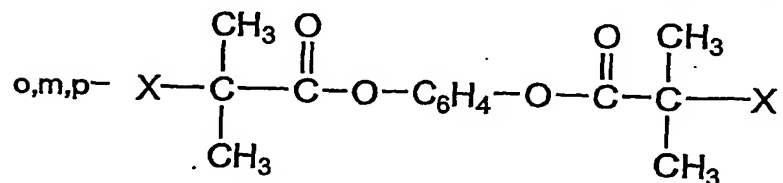
10



15



20



(式中、Xは塩素、臭素またはヨウ素、C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>はフェニル基)

25 等が挙げられる。

## 23

この重合において用いられる（メタ）アクリル系モノマーとしては特に制約はなく、既に例示したものをすべて好適に用いることができる。

重合触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されないが、好ましくは周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体である。更に好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス（2-アミノエチル）アミン等のポリアミン等の配位子が添加される。好ましい配位子は、含窒素化合物であり、より好ましい配位子は、キレート型含窒素化合物であり、さらに好ましい配位子は、N, N, N', N'', N'''-ペンタメチルジエチレントリアミンである。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体（ $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ）も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体（ $\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ）、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体（ $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ）、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体（ $\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$ ）も、触媒として好適である。

重合は無溶剤または各種の溶剤中に行なうことができる。溶剤の種類としては、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、

n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられ、単独または2種以上を混合して用いることができる。

また、限定はされないが、重合は0℃～200℃の範囲で行うことができ、好ましくは50～150℃である。

本発明の原子移動ラジカル重合には、いわゆるリバース原子移動ラジカル重合も含まれる。リバース原子移動ラジカル重合とは、通常のアラジカル重合触媒がラジカルを発生させた時の高酸化状態、例えば、Cu(I)を触媒として用いた時のCu(II')に対し、過酸化物等の一般的なラジカル開始剤を作用させ、その結果として原子移動ラジカル重合と同様の平衡状態を生み出す方法である(Macromolecules 1999, 32, 2872参照)。

#### <官能基>

本発明の架橋性官能基とは、化学結合を形成することにより重合体どうしを結合し、結果的に架橋に関与する官能基をいう。

#### 架橋性官能基の数

(メタ)アクリル系重合体(I)の架橋性官能基の数は、特に限定されないが、組成物の硬化性、及び硬化物の物性の観点から、平均して1個以上有することが好ましく、より好ましくは1.1個以上4.0以下、さらに好ましくは1.2個以上3.5個以下である。

#### 架橋性官能基の位置

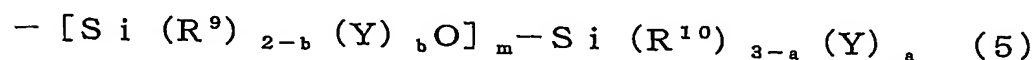
本発明の硬化性組成物を硬化させてなる硬化物にゴム的な性質が特に要求される場合には、ゴム弾性に大きな影響を与える架橋点間分子量が大きくとれるため、架橋性官能基の少なくとも1個は分子鎖の末端にあることが好ましい。より好ましくは、全ての架橋性官能基を分子鎖末端に有するものである。

上記架橋性官能基を分子末端に少なくとも1個有する(メタ)アクリル系重合体を製造する方法は、特公平3-14068号公報、特公平4-55444号公報、特開平6-211922号公報等に記載されている。しかしながらこれらの方法は上記「連鎖移動剤法」を用いたフリーラジカル重合法であるので、得られる重合体は、架橋性官能基を比較的高い割合で分子鎖末端に有する一方で、 $M_w/M_n$ で表される分子量分布の値が一般に2以上と大きく、粘度が高くなるという問題を有している。従って、分子量分布が狭く、粘度の低い(メタ)アクリル系重合体であって、高い割合で分子鎖末端に架橋性官能基を有する(メタ)アクリル系重合体を得るためには、上記「リビングラジカル重合法」を用いることが好ましい。

以下にこれらの官能基について説明する。

#### 架橋性シリル基

本発明の架橋性シリル基としては、一般式(5)；



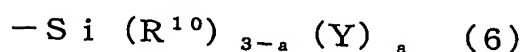
{式中、 $R^9$ 、 $R^{10}$ は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、または $(R')_3SiO-$ ( $R'$ は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の $R'$ は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $R^9$ または $R^{10}$ が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $Y$ は水酸基または加水分解性基を示し、 $Y$ が2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。 $a$ は0, 1, 2, または3を、また、 $b$ は0, 1, または2を示す。 $m$ は0~19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする。}

で表される基があげられる。

加水分解性基としては、たとえば、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、ア

- ルケニルオキシ基などの一般に使用されている基があげられる。これらのうちでは、アルコキシ基、アミド基、アミノオキシ基が好ましいが、加水分解性がマイルドで取り扱い易いという点から、アルコキシ基がとくに好ましい。アルコキシ基の中では炭素数の少ないものの方が反応性が高く、メトキシ基>エトキシ基>5 プロポキシ基…の順に反応性が低くなり、目的や用途に応じて選択できる。

- 加水分解性基や水酸基は、1個のケイ素原子に1~3個の範囲で結合することができ、 $(a + \sum b)$ は1~5個の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が架橋性シリル基中に2個以上結合する場合には、それらは同じであってもよいし、異なってもよい。架橋性シリル基を形成するケイ素原子は1個以上であるが、シ10 ロキサン結合などにより連結されたケイ素原子の場合には、20個以下であることが好ましい。とくに、一般式(6)；



(式中、 $\text{R}^{10}$ 、Y、aは前記と同じ。)で表される架橋性シリル基が、入手が容易であるので好ましい。

- 15 なお、特に限定はされないが、硬化性を考慮するとaは2個以上が好ましい。

- このような架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体は珪素原子1つあたり2つの加水分解性基が結合してなる加水分解性珪素基を有する重合体を用いられることが多いが、接着剤の用途等や低温で使用する場合等、特に非常に速い硬化速度を必要とする場合、その硬化速度は充分ではなく、また硬化後の柔軟20 性を出したい場合には、架橋密度を低下させる必要があり、そのため架橋密度が充分でないためにべたつき(表面タック)があることもあった。その際には、aが3個のもの(例えばトリメトキシ官能基)であるのが好ましい。

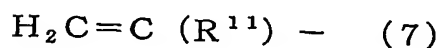
- また、aが3個のもの(例えばトリメトキシ官能基)は2個のもの(例えばジメトキシ官能基)よりも硬化性が速いが、貯蔵安定性や力学物性(伸び等)に關25 しては2個のものの方が優れている場合がある。硬化性と物性バランスをとるために、2個のもの(例えばジメトキシ官能基)と3個のもの(例えばトリメトキ

シ官能基)を併用してもよい。

例えば、Yが同一の場合、aが多いほどYの反応性が高くなるため、Yとaを種々選択することにより硬化性や硬化物の機械物性等を制御することが可能であり、目的や用途に応じて選択できる。

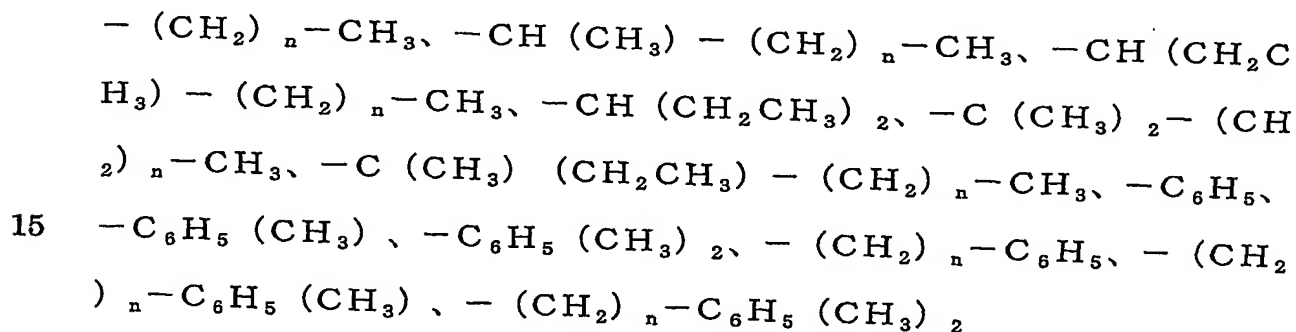
## 5 アルケニル基

本発明におけるアルケニル基は、限定はされないが、一般式(7)で表されるものであることが好ましい。



(式中、 $\text{R}^{11}$ は水素原子あるいは炭素数1～20の炭化水素基である)

- 10 一般式(7)において、 $\text{R}^{11}$ は水素原子あるいは炭素数1～20の炭化水素基であり、具体的には以下のような基が例示される。



(nは0以上の整数で、各基の合計炭素数は20以下)

これらの内では、水素原子が好ましい。

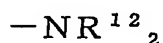
- 20 さらに、限定はされないが、重合体(I)のアルケニル基が、その炭素-炭素二重結合と共役するカルボニル基、アルケニル基、芳香族環により活性化されていないことが好ましい。

アルケニル基と重合体の主鎖の結合形式は、特に限定されないが、炭素-炭素結合、エステル結合、エーテル結合、カーボネート結合、アミド結合、ウレタン結合等を介して結合されていることが好ましい。

## 25 アミノ基

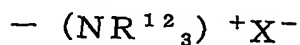
本発明におけるアミノ基としては、限定はされないが、





( $R^{12}$ は水素または炭素数1～20の1価の有機基であり、2個の $R^{12}$ は互いに同一でもよく異なってもよく、また、他端において相互に連結し、環状構造を形成していてもよい。)

5 が挙げられるが、



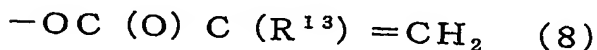
( $R^{12}$ は上記と同じ。 $X^-$ は対アニオン。)

に示されるアンモニウム塩であっても何ら問題はない。

上記式中、 $R^{12}$ は水素または炭素数1～20の1価の有機基であり、例えば、  
10 水素、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基等が挙げられる。3個の $R^{12}$ は互いに同一でもよく、異なってもよい。また、他端において相互に連結し、環状構造を形成していてもよい。

#### 重合性の炭素-炭素二重結合を有する基

15 重合性の炭素-炭素二重結合を有する基は、好ましくは、一般式(8)；



(式中、 $R^{13}$ は水素、または、炭素数1～20の一価の有機基を表す。)

で表される基であり、更に好ましくは、 $R^{13}$ が、水素、または、メチル基である基である。

20 一般式(8)において、 $R^{13}$ の具体例としては特に限定されず、例えば、 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-(CH_2)_nCH_3$  ( $n$ は2～19の整数を表す)、 $-C_6H_5$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CN$

等が挙げられるが、好ましくは $-H$ 、 $-CH_3$ である。

#### 架橋性官能基の導入法

25 以下に、本発明の(メタ)アクリル系重合体(I)への架橋性官能基の導入法について説明するが、これに限定されるものではない。

まず、末端官能基変換により架橋性シリル基、アルケニル基、水酸基を導入する方法について記述する。これらの官能基はお互いに前駆体となりうるので、架橋性シリル基から遡る順序で記述していく。

架橋性シリル基を少なくとも1個有する（メタ）アクリル系重合体の合成方法  
5 としては、

（A）アルケニル基を少なくとも1個有する（メタ）アクリル系重合体に架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を、ヒドロシリル化触媒存在下に付加させる方法

（B）水酸基を少なくとも1個有する（メタ）アクリル系重合体に一分子中に  
10 架橋性シリル基とイソシアネート基を有する化合物のような、水酸基と反応し得る基を有する化合物を反応させる方法

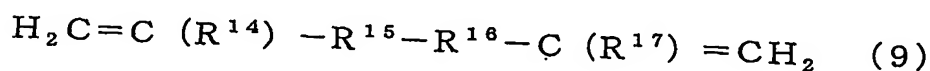
（C）ラジカル重合により（メタ）アクリル系重合体を合成する際に、1分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物を反応させる方法

（D）ラジカル重合により（メタ）アクリル系重合体を合成する際に、架橋性  
15 シリル基を有する連鎖移動剤を用いる方法

（E）反応性の高い炭素－ハロゲン結合を少なくとも1個有する（メタ）アクリル系重合体に1分子中に架橋性シリル基と安定なカルバニオンを有する化合物を反応させる方法；などが挙げられる。

（A）の方法で用いるアルケニル基を少なくとも1個有する（メタ）アクリル系重合体は種々の方法で得られる。以下に合成方法を例示するが、これらに限定  
20 されるわけではない。

（A－a）ラジカル重合により（メタ）アクリル系重合体を合成する際に、例えば下記の一般式（9）に挙げられるような一分子中に重合性のアルケニル基と重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる  
25 方法。



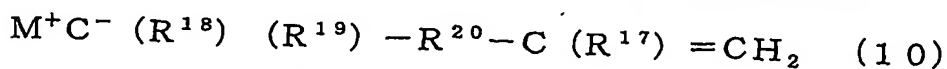
(式中、 $R^{14}$ は水素またはメチル基を示し、 $R^{15}$ は $-C(O)O-$ 、または $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基を示し、 $R^{16}$ は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。 $R^{17}$ は水素、または炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基または炭素数  
5 7~20のアラルキル基を示す)

なお、一分子中に重合性のアルケニル基と重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴム的な性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

10 (A-b) リビングラジカル重合により (メタ) アクリル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエンなどのような重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物を反応させる方法。

(A-c) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有する (メタ)  
15 アクリル系重合体に、例えばアリルトリブチル錫、アリルトリオクチル錫などの有機錫のようなアルケニル基を有する各種の有機金属化合物を反応させてハロゲンを置換する方法。

(A-d) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有する (メタ)  
アクリル系重合体に、一般式(10)に挙げられるようなアルケニル基を有する  
20 安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

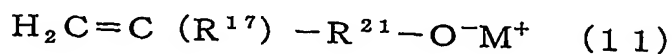


(式中、 $R^{17}$ は上記に同じ、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ はともにカルバニオン $C^-$ を安定化する電子吸引基であるか、または一方が前記電子吸引基で他方が水素または炭素数1~10のアルキル基、またはフェニル基を示す。 $R^{20}$ は直接結合、または炭素数  
25 1~10の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。  
 $M^+$ はアルカリ金属イオン、または4級アンモニウムイオンを示す)

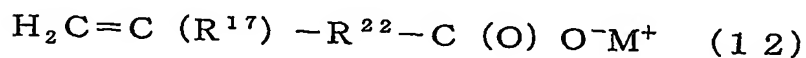
$R^{18}$ 、 $R^{19}$ の電子吸引基としては、 $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ および $-\text{CN}$ の構造を有するものが特に好ましい。

(A-e) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有する(メタ)アクリル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作  
5 用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にハロゲンやアセチル基のよう  
な脱離基を有するアルケニル基含有化合物、アルケニル基を有するカルボニル化  
合物、アルケニル基を有するイソシアネート化合物、アルケニル基を有する酸ハ  
ロゲン化物等の、アルケニル基を有する求電子化合物と反応させる方法。

(A-f) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有する(メタ)  
10 アクリル系重合体に、例えば一般式(11)あるいは(12)に示されるような  
アルケニル基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応  
させてハロゲンを置換する方法。



(式中、 $\text{R}^{17}$ 、 $\text{M}^+$ は上記に同じ。 $\text{R}^{21}$ は炭素数1~20の2価の有機基で1個  
15 以上のエーテル結合を含んでいてもよい)



(式中、 $\text{R}^{17}$ 、 $\text{M}^+$ は上記に同じ。 $\text{R}^{22}$ は直接結合、または炭素数1~20の2  
価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい)  
などが挙げられる。

20 上述の反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有する(メタ)アク  
リル系重合体の合成法は、前述のような有機ハロゲン化物等を開始剤とし、遷移  
金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合法が挙げられるがこれらに限定され  
るわけではない。

またアルケニル基を少なくとも1個有する(メタ)アクリル系重合体は、水酸  
25 基を少なくとも1個有する(メタ)アクリル系重合体から得ることも可能であり  
、以下に例示する方法が利用できるがこれらに限定されるわけではない。水酸基

## 32

を少なくとも1個有する(メタ)アクリル系重合体の水酸基に、

(A-g) ナトリウムメトキシドのような塩基を作用させ、塩化アリルのようなアルケニル基含有ハロゲン化物と反応させる方法。

(A-h) アリルイソシアネート等のアルケニル基含有イソシアネート化合物  
5 を反応させる方法。

(A-i) (メタ)アクリル酸クロリドのようなアルケニル基含有酸ハロゲン化物をピリジン等の塩基存在下に反応させる方法。

(A-j) アクリル酸等のアルケニル基含有カルボン酸を酸触媒の存在下に反応させる方法；等が挙げられる。

10 本発明では(A-a) (A-b)のようなアルケニル基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合には、リビングラジカル重合法を用いて(メタ)アクリル系重合体を合成することが好ましい。制御がより容易である点から(A-b)の方法がさらに好ましい。

15 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有する(メタ)アクリル系重合体のハロゲンを変換することによりアルケニル基を導入する場合は、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合すること(原子移動ラジカル重合法)により得る、末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有する(メタ)アクリル系重合体  
20 を用いるのが好ましい。制御がより容易である点から(A-f)の方法がさらに好ましい。

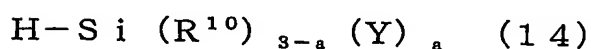
また、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物としては特に制限はないが、代表的なものを示すと、一般式(13)で示される化合物が例示される。



25 {式中、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、または

(R')<sub>3</sub>SiO- (R' は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なっているもよい) で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R<sup>9</sup>またはR<sup>10</sup>が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっているもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個  
 5 以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なっているもよい。aは0, 1, 2, または3を、また、bは0, 1, または2を示す。mは0~19の整数である。ただし、a+mb ≥ 1であることを満足するものとする。}

これらヒドロシラン化合物の中でも、特に一般式 (14)



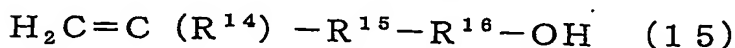
10 (式中、R<sup>10</sup>、Y、aは前記に同じ)

で示される架橋性基を有する化合物が入手容易な点から好ましい。

上記の架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物をアルケニル基に付加させる際には、遷移金属触媒が通常用いられる。遷移金属触媒としては、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させた  
 15 もの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(0)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, RhCl<sub>3</sub>, RuCl<sub>3</sub>, IrCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, PdCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, NiCl<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub>等が挙げられる。

20 (B) および (A-g) ~ (A-j) の方法で用いる水酸基を少なくとも1個有する(メタ)アクリル系重合体の製造方法は以下のような方法が例示されるが、これらの方法に限定されるものではない。

(B-a) ラジカル重合により(メタ)アクリル系重合体を合成する際に、例えば下記的一般式(15)に挙げられるような一分子中に重合性のアルケニル基  
 25 と水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。



(式中、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ は上記に同じ)

なお、一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

(B-b) リビングラジカル重合により (メタ) アクリル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールを反応させる方法。

10 (B-c) 例えば特開平5-262808に示される水酸基含有ポリスルフィドのような水酸基含有連鎖移動剤を多量に用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

15 (B-d) 例えば特開平6-239912、特開平8-283310に示されるような過酸化水素あるいは水酸基含有開始剤を用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

(B-e) 例えば特開平6-116312に示されるようなアルコール類を過剰に用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

20 (B-f) 例えば特開平4-132706などに示されるような方法で、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個に有する (メタ) アクリル系重合体のハロゲンを加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

(B-g) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有する (メタ) アクリル系重合体に、一般式 (16) に挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

25  $M^+C^-(R^{18})(R^{19})-R^{20}-OH$  (16)

(式中、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ は上記に同じ)

$R^{18}$ 、 $R^{19}$ の電子吸引基としては、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$ および $-CN$ の構造を有するものが特に好ましい。

- (B-h) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有する(メタ)アクリル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作  
5 用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

- (B-i) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有する(メタ)アクリル系重合体に、例えば一般式(17)あるいは(18)に示されるような水酸基を有するオキシアニオンあるいはカルボキシレートアニオンを反応させて  
10 ハロゲンを置換する方法。



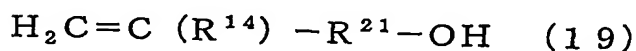
(式中、 $R^{21}$ および $M^+$ は前記に同じ)



(式中、 $R^{22}$ および $M^+$ は前記に同じ)

- 15 (B-j) リビングラジカル重合により(メタ)アクリル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、一分子中に重合性の低いアルケニル基および水酸基を有する化合物を反応させる方法。

- 20 このような化合物としては特に限定されないが、一般式(19)に示される化合物等が挙げられる。



(式中、 $R^{14}$ および $R^{21}$ は上述したものと同様である。)

- 上記一般式(19)に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールが好ましい。  
25 等が挙げられる。



本発明では (B-a) ~ (B-e) 及び (B-j) のような水酸基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合には、リビングラジカル重合法を用いて (メタ) アクリル系重合体を合成することが好ましい。制御がより容易である点から (B-b) の方法がさらに好ましい。

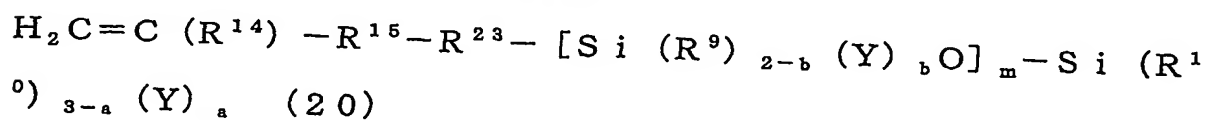
- 5 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有する (メタ) アクリル系重合体のハロゲンを変換することにより水酸基を導入する場合は、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合すること (原子移動ラジカル重合法) により得る、末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有する (メタ) ア
- 10 クリル系重合体を用いるのが好ましい。制御がより容易である点から (B-i) の方法がさらに好ましい。

また、一分子中に架橋性シリル基とイソシアネート基のような水酸基と反応し得る基を有する化合物としては、例えばγ-イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、γ-イソシアナートプロピルメチルジメトキシシラン、γ-イソシア

15 ナートプロピルトリエトキシシラン等が挙げられ、必要により一般に知られているウレタン化反応の触媒を使用できる。

(C) の方法で用いる一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物としては、例えばトリメトキシシリルプロピル (メタ) アクリレート、メチルジメトキシシリルプロピル (メタ) アクリレートなどのような、下記

20 一般式 (20) で示すものが挙げられる。



(式中、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{Y}$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $m$ は上記に同じ。 $\text{R}^{23}$ は、直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んで

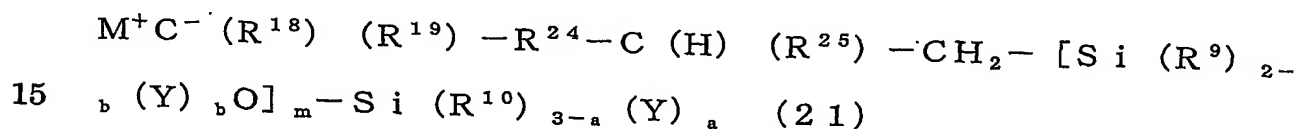
25 いてもよい。)

一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物を反応さ

せる時期に特に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

(D) の連鎖移動剤法で用いられる、架橋性シリル基を有する連鎖移動剤としては例えば特公平3-14068、特公平4-55444に示される、架橋性シリル基を有するメルカプタン、架橋性シリル基を有するヒドロシランなどが挙げられる。

(E) の方法で用いられる、上述の反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有する(メタ)アクリル系重合体の合成法は、前述のような有機ハロゲン化合物等を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合法が挙げられるがこれらに限定されるわけではない。一分子中に架橋性シリル基と安定化カルバニオンを併せ持つ化合物としては一般式(21)で示すものが挙げられる。



(式中、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{18}$ 、 $\text{R}^{19}$ 、 $\text{Y}$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $m$ 、は前記に同じ。 $\text{R}^{24}$ は直接結合、または炭素数1~10の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでもよい、 $\text{R}^{25}$ は水素、または炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基または炭素数7~10のアラルキル基を示す。)

$\text{R}^{18}$ 、 $\text{R}^{19}$ の電子吸引基としては、 $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ および $-\text{CN}$ の構造を有するものが特に好ましい。

### エポキシ基

本発明において反応性官能基を末端に有する(メタ)アクリル系重合体は、限定はされないが、以下の工程：

(1) ビニル系モノマーをリビングラジカル重合法により重合することによって(メタ)アクリル系重合体を製造し；

(2) 続いて反応性官能基とエチレン性不飽和基を併せ持つ化合物を反応させる ;

ことにより製造される。

また、原子移動ラジカル重合において、重合終期にアリルアルコールを反応させ、その後、水酸基とハロゲン基でエポキシ環化させる方法も挙げられる。

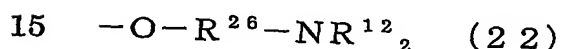
### アミノ基

アミノ基を少なくとも1つ主鎖末端に有する(メタ)アクリル系重合体を製造する方法としては、以下の工程が挙げられる。

(1) ハロゲン基を少なくとも1つ主鎖末端に有する(メタ)アクリル系重合体を製造し、

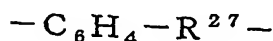
(2) 末端ハロゲンを、アミノ基含有化合物を用いてアミノ基を有する置換基に変換する。

アミノ基を有する置換基としては、特に限定されないが、一般式(22)に示される基が例示される。



(式中、 $R^{26}$ は、1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでもよい炭素数1~20の2価の有機基を表す。 $R^{12}$ は水素または炭素数1~20の1価の有機基であり、2個の $R^{12}$ は互いに同一でもよく異なってもよく、また、他端において相互に連結し、環状構造を形成していてもよい。)

20 上記一般式(22)において、 $R^{26}$ は1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでもよい炭素数1~20の2価の有機基であり、例えば炭素数1~20のアルキレン基、炭素数6~20のアリーレン基、炭素数7~20のアラルキレン基などが挙げられるが、



25 (式中、 $C_6H_4$ はフェニレン基、 $R^{27}$ は、直接結合又は1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでもよい炭素数1~14の2価の有機基を表す。)

または、



(式中、 $R^{28}$ は、直接結合または1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1～19の2価の有機基を表す。)

5 が好ましい。

(メタ) アクリル系重合体の末端ハロゲンを変換することにより、重合体末端にアミノ基を導入することができる。置換方法としては特に限定されないが、反応を制御しやすいという点からアミノ基含有化合物を求核剤とする求核置換反応が好ましい。このような求核剤として例えば、一般式(23)に示される水酸基

10 とアミノ基を併せ持つ化合物が挙げられる。

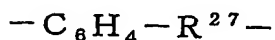


(式中、 $R^{26}$ は、1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1～20の2価の有機基を表す。 $R^{12}$ は水素または炭素数1～20の1価の有機基であり、2個の $R^{12}$ は互いに同一でもよく異なってもよく、また、

15 他端において相互に連結し、環状構造を形成していてもよい。)

上記一般式(23)において、 $R^{26}$ は1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1～20の2価の有機基であり、例えば炭素数1～20のアルキレン基、炭素数6～20のアリーレン基、炭素数7～20のアラルキレン基などが挙げられる。これらの水酸基とアミノ基を併せ持つ化合物の中で

20 、 $R^{26}$ が、



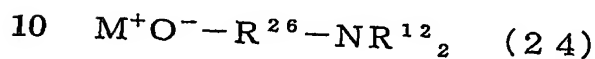
(式中、 $C_6H_4$ はフェニレン基、 $R^{27}$ は、直接結合または1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1～14の2価の有機基を表す)で表されるアミノフェノール類；

25  $-C(O)-R^{28}-$

(式中、 $R^{28}$ は、直接結合または1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1～19の2価の有機基を表す)で表されるアミノ酸類；が好ましい。

具体的な化合物として、例えばエタノールアミン；o, m, p-アミノフェノール；o, m, p- $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H}$ ；グリシン、アラニン、アミノブタン酸等が挙げられる。

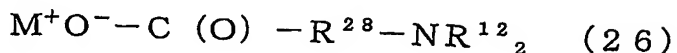
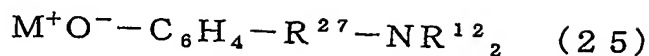
アミノ基とオキシアニオンを併せ持つ化合物を求核剤として用いることもできる。このような化合物としては特に限定されないが、例えば、一般式(24)に示される化合物が挙げられる。



(式中、 $R^{26}$ は、1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1～20の2価の有機基を表す。 $R^{12}$ は水素または炭素数1～20の1価の有機基であり、2個の $R^{12}$ は互いに同一でもよく異なってもよく、また、他端において相互に連結し、環状構造を形成していてもよい。 $\text{M}^+$ はアルカリ金属イオンまたは4級アンモニウムイオンを表す。)

上記一般式(24)において、 $\text{M}^+$ は、オキシアニオンの対カチオンであり、アルカリ金属イオン又は4級アンモニウムイオンを表す。上記アルカリ金属イオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等が挙げられ、好ましくは、ナトリウムイオン又はカリウムイオンである。上記4級アンモニウムイオンとしては、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、トリメチルベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、ジメチルピペリジニウムイオン等が挙げられる。

上記のアミノ基とオキシアニオンを併せ持つ化合物のうち、置換反応のコントロールがし易い、入手が容易であるという点から、一般式(25)に示すアミノフェノール類の塩、または一般式(26)に示すアミノ酸類の塩が好ましい。



(式中、 $C_6H_4$ はフェニレン基、 $R^{27}$ は、直接結合または1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでもよい炭素数1～14の2価の有機基、 $R^{28}$ は、直接結合または1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでもよい炭素数1～19の2価の有機基を表す。 $R^{12}$ は水素または炭素数1～20の1価の有機基であり、2個の $R^{12}$ は互いに同一でもよく異なってもよく、また、他端において相互に連結し、環状構造を形成していてもよい。 $M^+$ は上記と同じ。)

- 10 一般式(24)～(26)に示されるオキシアニオンを有する化合物は、一般式(23)に示される化合物を塩基性化合物と作用させることにより容易に得られる。

塩基性化合物としては各種のものを使用できる。例示すると、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド、リチウムエトキシド、ナトリウム-*tert*-ブトキシド、カリウム-*tert*-ブトキシド、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムヘキサメチルジシラジド等が挙げられる。上記塩基の使用量は、特に制限はないが、上記前駆体に対して、0.5～5当量、好ましくは0.8～1.2当量である。

上記前駆体と上記塩基を反応させる際に用いられる溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブチルアル

コール、*tert*-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。

$M^+$ が4級アンモニウムイオンであるオキシアニオンを有する化合物は、 $M^+$ がアルカリ金属イオンであるものを調製し、これに4級アンモニウムハライドを作用させることによって得られる。上記4級アンモニウムハライドとしては、テトラメチルアンモニウムハライド、テトラエチルアンモニウムハライド、トリメチルベンジルアンモニウムハライド、トリメチルドデシルアンモニウムハライド、テトラブチルアンモニウムハライド等が例示される。

重合体末端ハロゲンの置換反応に用いられる溶媒は各種のものが使用されてよい。例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。

反応温度は0～150℃で行うことができる。また、アミノ基含有化合物の使用量は、特に制限されないが、重合体末端ハロゲンに対して、1～5当量であり、好ましくは1～1.2当量である。

求核置換反応を加速するために、反応混合物中に塩基性化合物を添加してもよい。このような塩基性化合物としては既に例示したもののほかに、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のアルキルアミン；テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン等のポリアミン；ピリジン、ピコリン等のピリジン系化合物等が挙げられる。

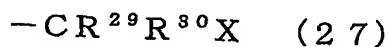
求核置換反応に用いられるアミノ基含有化合物のアミノ基が、求核置換反応に影響を及ぼす場合には、適当な置換基により保護することが好ましい。このような置換基としては、ベンジルオキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基、9-フルオレニルメトキシカルボニル基等が例示される。

また、アジドアニオンにより（メタ）アクリル系重合体のハロゲン末端を置換した後、LAH等により還元する方法が挙げられる。

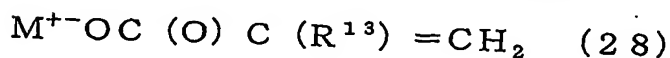
#### 重合性の炭素－炭素二重結合を有する基

本発明の重合体（I）に重合性の炭素－炭素二重結合を有する基を導入する方法としては、限定はされないが、以下のような方法が挙げられる。

①（メタ）アクリル系重合体のハロゲン基を、ラジカル重合性の炭素－炭素二重結合を有する化合物で置換することにより製造する方法。具体例としては、一般式（27）で表される構造を有する（メタ）アクリル系重合体と、一般式（28）で示される化合物との反応による方法。



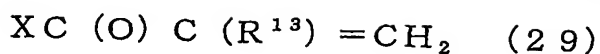
（式中、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基。Xは、塩素、臭素、又は、ヨウ素を表す。）



（式中、 $R^{13}$ は水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。 $M^+$ はアルカリ金属、または4級アンモニウムイオンを表す。）

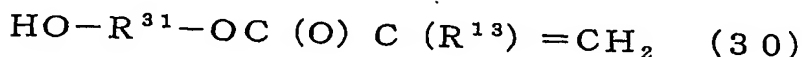
②水酸基を有する（メタ）アクリル系重合体と、一般式（29）で示される化合物との反応による方法。





(式中、 $R^{13}$ は水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。Xは塩素、臭素、または水酸基を表す。)

- ③水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基と一般式(30)で示される化合物との反応による方法。

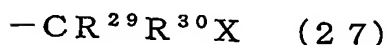


(式中、 $R^{13}$ は水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。 $R^{31}$ は炭素数2～20の2価の有機基を表す。)

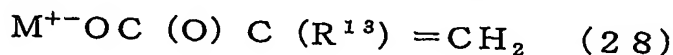
- 10 以下にこれらの各方法について詳細に説明する。

上記①の方法について説明する。

①一般式(27)で表される末端構造を有する(メタ)アクリル系重合体と、一般式(28)で示される化合物との反応による方法。



- 15 (式中、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基。Xは、塩素、臭素、又は、ヨウ素を表す。)



(式中、 $R^{13}$ は水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。 $M^+$ はアルカリ金属、または4級アンモニウムイオンを表す。)

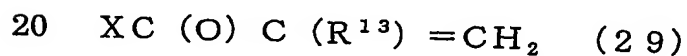
- 20 一般式(27)で表される末端構造を有する(メタ)アクリル系重合体は、上述した有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する方法、あるいは、ハロゲン化合物を連鎖移動剤としてビニル系モノマーを重合する方法により製造されるが、好ましくは前者である。

- 25 一般式(28)で表される化合物としては特に限定されないが、 $R^{13}$ の具体例としては、例えば、 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-(CH_2)_nCH_3$

( $n$ は2～19の整数を表す)、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ 、  
 等が挙げられ、好ましくは $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ である。 $\text{M}^+$ はオキシアニオンの対カチ  
 オンであり、 $\text{M}^+$ の種類としてはアルカリ金属イオン、具体的にはリチウムイオン  
 、ナトリウムイオン、カリウムイオン、および4級アンモニウムイオンが挙げら  
 5 れる。4級アンモニウムイオンとしてはテトラメチルアンモニウムイオン、テト  
 ラエチルアンモニウムイオン、テトラベンジルアンモニウムイオン、トリメチル  
 ドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンおよびジメチル  
 ピペリジニウムイオン等が挙げられ、好ましくはナトリウムイオン、カリウムイ  
 オンである。一般式(28)のオキシアニオンの使用量は、一般式(27)のハ  
 10 ロゲン基に対して、好ましくは1～5当量、更に好ましくは1.0～1.2当量  
 である。この反応を実施する溶媒としては特に限定はされないが、求核置換反応  
 であるため極性溶媒が好ましく、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジ  
 エチルエーテル、アセトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジ  
 メチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、アセトニトリル、  
 15 等が用いられる。反応を行う温度は限定されないが、一般に0～150℃で、重  
 合性の末端基を保持するために好ましくは室温～100℃で行う。

上記②の方法について説明する。

②水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体と、一般式(29)で示される化合  
 物との反応による方法。

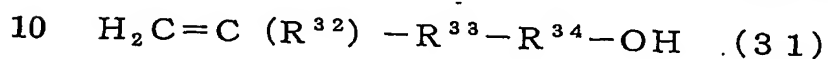


(式中、 $\text{R}^{13}$ は水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。 $\text{X}$ は塩素、臭素  
 、または水酸基を表す。)

一般式(29)で表される化合物としては特に限定されないが、 $\text{R}^{13}$ の具体例  
 としては、例えば、 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$  ( $n$ は2  
 25 ～19の整数を表す)、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ 、  
 等が挙げられ、好ましくは $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ である。

本発明に好適な水酸基を末端に有する（メタ）アクリル系重合体は、上述した有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する方法、あるいは、水酸基を持つ化合物を連鎖移動剤としてビニル系モノマーを重合する方法により製造されるが、好ましくは前者である。これらの方法により水酸基を有する（メタ）アクリル系重合体を製造する方法は限定されないが、以下のような方法が例示される。

（a）リビングラジカル重合により（メタ）アクリル系重合体を合成する際に、下記一般式（31）等で表される一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。

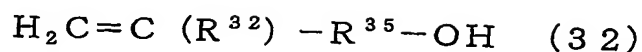


（式中、 $\text{R}^{32}$ は炭素数1～20の有機基で水素またはメチル基が好ましく、互いに同一であっても異なってもよい。 $\text{R}^{33}$ は $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ （エステル基）、または $o-$ 、 $m-$ もしくは $p-$ フェニレン基を表す。 $\text{R}^{34}$ は直接結合、または1個以上のエーテル結合を有していてもよい炭素数1～20の2価の有機基を表す。  
 15 。 $\text{R}^{33}$ がエステル基のものは（メタ）アクリレート系化合物、 $\text{R}^{33}$ がフェニレン基のものはスチレン系の化合物である。）

なお、一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

（b）リビングラジカル重合により（メタ）アクリル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、一分子中に重合性の低いアルケニル基および水酸基を有する化合物を反応させる方法。

25 このような化合物としては特に限定されないが、一般式（32）に示される化合物等が挙げられる。

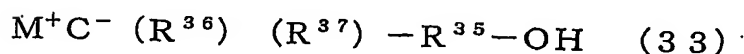


(式中、 $\text{R}^{32}$ は上述したものと同様である。 $\text{R}^{35}$ は1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい炭素数1～20の2価の有機基を表す。)

上記一般式(32)に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールが好ましい。

(c) 特開平4-132706号公報などに開示されるような方法で、原子移動ラジカル重合により得られる一般式(27)で表されるような炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有する(メタ)アクリル系重合体のハロゲンを、加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

(d) 原子移動ラジカル重合により得られる一般式(27)で表されるような炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有する(メタ)アクリル系重合体に、一般式(33)に挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、 $\text{R}^{35}$ は上述したものと同様である。 $\text{R}^{36}$ および $\text{R}^{37}$ はともにカルバニオン $\text{C}^-$ を安定化する電子吸引基、または一方が上記電子吸引基で他方が水素または炭素数1～10のアルキル基もしくはフェニル基を表す。 $\text{R}^{36}$ および $\text{R}^{37}$ の電子吸引基としては、 $-\text{CO}_2\text{R}$ (エステル基)、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ (ケト基)、 $-\text{CON}(\text{R}_2)$ (アミド基)、 $-\text{COSR}$ (チオエステル基)、 $-\text{CN}$ (ニトリル基)、 $-\text{NO}_2$ (ニトロ基)等が挙げられる。置換基 $\text{R}$ は炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数7～20のアラルキル基であり、好ましくは炭素数1～10のアルキル基もしくはフェニル基である。 $\text{R}^{36}$ および $\text{R}^{37}$ としては、 $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ および $-\text{CN}$ が特に好ましい。)

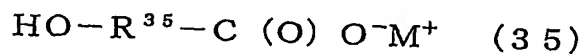
(e) 原子移動ラジカル重合により得られる一般式(27)で表される

炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有する(メタ)アクリル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

- (f) 重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式(27)で表されるハロゲンを少なくとも1個有する(メタ)アクリル系重合体に、下記一般式(34)等で表される水酸基含有オキシアニオン又は下記一般式(3.5)等で表される水酸基含有カルボキシレートアニオンを反応させて、上記ハロゲンを水酸基含有置換基に置換する方法。



- 10 (式中、 $\text{R}^{35}$ および $\text{M}^+$ は上述したものと同様である。)



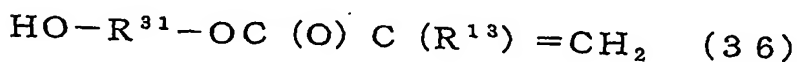
(式中、 $\text{R}^{35}$ および $\text{M}^+$ は上述したものと同様である。)

本発明では(a)~(b)のような水酸基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合、制御がより容易である点から(b)の方法がさらに好ましい。

- 15 また(c)~(f)のような炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有する(メタ)アクリル系重合体のハロゲンを変換することにより水酸基を導入する場合は、制御がより容易である点から(f)の方法がさらに好ましい。

上記③の方法について説明する。

- 20 ③水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基と一般式(36)で示される化合物との反応による方法。



(式中、 $\text{R}^{13}$ は水素、または、炭素数1~20の有機基を表す。 $\text{R}^{31}$ は炭素数2~20の2価の有機基を表す。)

- 25 一般式(36)で表される化合物としては特に限定されないが、 $\text{R}^{13}$ の具体例としては、例えば、 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$

( $n$ は2～19の整数を表す)、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ 、  
等が挙げられ、好ましくは $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ である。具体的な化合物としては、メタ  
クリル酸2-ヒドロキシプロピルが挙げられる。

末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体は、上記の通りである。

- 5 ジイソシアネート化合物は、特に限定されないが、従来公知のものをいずれも  
使用することができ、例えば、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェ  
ニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチルジイソシアネート、キシリレンジイ  
ソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシ  
アネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化トリレンジイソ  
10 シアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート  
等のイソシアネート化合物；等を挙げることができる。これらは、単独で使用し  
うるほか、2種以上を併用することもできる。またブロックイソシアネートを使  
用しても構わない。

- よりすぐれた耐候性を生かすためには、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネ  
15 ート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香環を有しないジイソシ  
アネート化合物を用いるのが好ましい。

#### <<表面タック改質剤 (I I) について>>

- 硬化性組成物(配合物)を硬化前に長期保存しても実質的に分離することがない  
ようにするためには、常温で保存中は表面タック改質剤 (I I) は、固体として  
20 硬化性組成物中で均一に分散していることが好ましい。さらに加熱硬化時には溶  
融して、硬化物表面に染み出し、表面タックを改質することが望ましい。そのた  
め、本発明においては、圧力1 atm下での融点が30℃以上200℃以下であ  
る表面タック改質剤 (I I) を使用するが、さらに作業性などの点から、融点が  
圧力1 atm下で40℃以上150℃以下であるものが好ましい。

- 25 融点の値は、JIS K 0064に準じて行った測定値をいう。具体的には、  
毛管に充填した試料を加熱液中で加熱し、試料が毛管内で熔融して固体を目視に

よって認めなくなったときの測定温度を融点とする。

表面タック改質剤 (I I) の使用量は、(メタ) アクリル系重合体 (I) 100 重量部に対して 0.1 ~ 10 重量部である。0.1 重量部に満たないとタック改善効果が不十分であり 10 重量部を超えると機械物性が劣るなどの問題を生じる。

表面タック改質剤 (I I) は、限定はされないが、脂肪族炭化水素系化合物、脂肪族カルボン酸、脂肪族アルコール、脂肪族カルボン酸エステル、天然ワックス、脂肪族カルボン酸アミド、および有機重合体からなる群より選ばれるものであること好ましい。

10 脂肪族炭化水素系化合物としては、限定はされないが、J I S K 2235 に規定されている石油ワックスであることが好ましい。具体的には、減圧蒸留留出油から分離精製した常温において固形のワックスであるパラフィンワックス、減圧蒸留の残渣油又は重油留出油から分離精製した常温において固形のワックスであるマイクロクリスタリンワックス、減圧蒸留残渣油から分離精製した常温において半固形のワックスであるペトロラタムである。

脂肪族カルボン酸としては、限定はされないが、炭素数 10 以上の脂肪族カルボン酸が好ましい。具体的に例示するならば、カプリン酸、ウンデシレン酸、ラウリン酸、トリデシレン酸、ミリスチン酸、ペンタデシレン酸、パルミチン酸、マーガリン酸、ステアリン酸、ノナデシレン酸、アラキジン酸、ヘンアイコ酸、  
20 ベヘニン酸、トリコサン酸、リグノセリン酸、ペンタコサン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸などの飽和直鎖脂肪族カルボン酸；ペトロセリン酸、エライジン酸、エルカ酸、プランジン酸、セラコレイン酸、エレオステアリン酸、バリナリン酸などの炭素一炭素二重結合を有する不飽和脂肪族カルボン酸；上記石油ワックスの酸化物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

25 脂肪族アルコールとしては、限定はされないが、炭素数 13 以上の脂肪族アルコール酸が好ましい。具体的に例示するならば、トリデカノール、

テトラデカノール、ペンタデカノール、ヘキサデカノール、ヘプタデカノール、オクタデカノール、ノナデカノール、エイコサノール、ドコサノール、テトラコサノール、ヘキサコサノール、オクタコサノール、トリアコンタノール、ドトリアコンタノールなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

- 5 脂肪族カルボン酸エステルとしては、限定はされないが、炭素数10以上の脂肪族カルボン酸と、脂肪族アルコールから得ることができるエステル化合物、又は、脂肪族カルボン酸と炭素数13以上の脂肪族アルコールから得ることができるエステル化合物からなる群より選ばれる脂肪族カルボン酸エステルであることが好ましい。炭素数10以上の脂肪族カルボン酸としては、既に例示したものを
- 10 すべて好適に用いることができる。脂肪族アルコールとしては、限定はされないが、具体的に例示するならば、メタノール、エタノール、ブタノールなどの一価アルコール；エチレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなどの多価アルコールなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。多価アルコールの場合は、部分エステル化物も含まれてもよい。脂肪族カルボン酸としては、酢酸などの一価脂肪族カルボン酸；アジピン酸などの多価脂肪族カルボン酸などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。多価脂肪族カルボン酸の場合は、部分エステル化物も含まれてもよい。炭素数13以上の脂肪族アルコールとしては、既に例示したものをすべて好適に用いることができる。また脂肪族カルボン酸エステルとしては、上記石油ワックスのエステル化物も好ましい。さらに脂肪族カルボン酸エステルとしては、ステアリン酸メチル、
- 20 ステアリン酸ステアリルが特に好ましい。

天然ワックスとしては、限定はされないが、カルナバロウ、カンデリラロウ、蜜ロウ、鯨ロウ、イボタロウ、モンタンワックスからなる群より選ばれる天然ワックスが好ましい。

- 25 脂肪族カルボン酸アミドは、限定はされないが、炭素数6以上の脂肪族カルボン酸と、アンモニア、メチレンジアミン、1, 2-エチレンジアミン、



m-キシリレンジアミン、又はp-フェニレンジアミンからなる群より選択される一種以上のアミンとの反応により得られるアミド化合物（脂肪族カルボン酸アミド）であることが好ましい。具体的に例示するならば、カプロン酸アミド、カプリル酸アミド、カプリン酸アミド、ラウリン酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミドなどの飽和脂肪族カルボン酸アミド；オレイン酸アミド、エイコセン酸アミド、エルシン酸アミド、リノール酸アミド、リノレン酸アミドなどの不飽和脂肪族カルボン酸アミド；N, N' -メチレンビスラウリン酸アミド、N, N' -メチレンビスステアリン酸アミド、N, N' -メチレンビスオレイン酸アミドなどのN, N' -メチレンビスアミド化合物；N, N' -エチレンビスラウリン酸アミド、N, N' -エチレンビスステアリン酸アミド、N, N' -エチレンビスオレイン酸アミドなどのN, N' -エチレンビスアミド化合物；m-キシリレンビスステアリン酸アミド、p-フェニレンビスステアリン酸アミドなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

有機重合体は、限定はされないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリジアリルフタレート、ポリカーボネート、ポリエーテル系重合体、ポリエステル系重合体、および熱可塑性樹脂からなる群より選ばれる有機重合体であることが好ましい。

ポリエーテル系重合体は、限定はされないが、ポリエチレンオキサイドが更に好ましく、ポリテトラメチレンエーテルグリコールが特に好ましい。

ポリエステル系重合体は、限定はされないが、多価カルボン酸と多価アルコールの脱水縮合により得られる縮合型ポリエステル系重合体、及び／又は、ラク톤の開環重合により得られる重合体であることが好ましい。

縮合型ポリエステル系重合体を構成する多価カルボン酸は、具体的に例示するならば、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などが挙げられ、多価アルコールとしては、具体的に例示するならば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレン

グリコール、1, 4-ブタンジオールなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

付加重合型ポリエステル系重合体は、具体的に例示するならば、 $\epsilon$ -カプロラクトンの開環重合体などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

- 5 熱可塑性樹脂は、具体的に例示するならば、ABS（アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合体）、スチレン－ブタジエン－スチレンブロック共重合体などのスチレン系熱可塑性樹脂；EPM（エチレン／プロピレン共重合体）、EPDM（エチレン／プロピレン／ジエン共重合体）、エチレン／酢酸ビニル共重合体、エチレン－EPDM－エチレンブロック共重合体などのオレフィン系熱可塑性樹脂；エチレン／塩化ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどの塩ビ系熱可塑性樹脂；ウレタン系熱可塑性樹脂、ポリアミド系熱可塑性樹脂などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。
- 10

これらの表面タック改質剤（II）は、単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

15 <<硬化性組成物>>

本発明の硬化性組成物においては、硬化触媒や硬化剤が必要になるものがある。また、目的とする物性に応じて、各種の配合剤を添加しても構わない。

<硬化触媒・硬化剤>

架橋性シリル基の場合

- 20 架橋性シリル基を有する重合体は、従来公知の各種縮合触媒の存在下、あるいは非存在下にシロキサン結合を形成することにより架橋、硬化する。硬化物の性状としては、重合体の分子量と主鎖骨格に応じて、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。

- このような縮合触媒としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジエチルヘキサノレート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジメチルマレート、ジブチル錫ジエチルマレート、
- 25

- ジブチル錫ジブチルマレート、ジブチル錫ジイソオクチルマレート、ジブチル錫ジトリデシルマレート、ジブチル錫ジベンジルマレート、ジブチル錫マレエート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジステアレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジエチルマレート、ジオクチル錫ジイソオクチルマレート等の4価のスズ化合物類；オクチル酸錫、ナフテン酸錫、ステアリン酸錫等の2価のスズ化合物類；モノブチル錫トリスオクトエートやモノブチル錫トリイソプロポキシド等のモノブチル錫化合物やモノオクチル錫化合物等のモノアルキル錫類；テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル類；アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等の有機アルミニウム化合物類；カルボン酸ビスマス、カルボン酸鉄、カルボン酸チタニウム、カルボン酸鉛、カルボン酸バナジウム、カルボン酸ジルコニウム、カルボン酸カルシウム、カルボン酸カリウム、カルボン酸バリウム、カルボン酸マンガン、カルボン酸セリウム、カルボン酸ニッケル、カルボン酸コバルト、カルボン酸亜鉛、カルボン酸アルミニウム等のカルボン酸（2-エチルヘキサン酸、ネオデカン酸、パーサチック酸、オレイン酸、ナフテン酸等）金属塩、あるいはこれらと後述のラウリルアミン等のアミン系化合物との反応物および混合物；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナート等のキレート化合物類；メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ペンタデシルアミン、セチルアミン、ステアリルアミン、シクロヘキシルアミン等の脂肪族第一アミン類；ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン、ジオクチルアミン、ジ（2-エチルヘキシル）アミン、ジデシルアミン、ジラウリルアミン、ジセチルアミン、ジステアリルアミン、メチルステアリルアミン、

- エチルステアリルアミン、ブチルステアリルアミン等の脂肪族第二アミン類；トリアミルアミン、トリヘキシルアミン、トリオクチルアミン等の脂肪族第三アミン類；トリアリルアミン、オレイルアミン、などの脂肪族不飽和アミン類；ラウリルアニリン、ステアリルアニリン、トリフェニルアミン等の芳香族アミン類；
- 5 および、その他のアミン類として、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリ
- 10 ス（ジメチルアミノメチル）フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ（5, 4, 0）ウンデセン-7（DBU）等のアミン系化合物、あるいはこれらのアミン系化合物のカルボン酸等との塩；ラウリルアミンとオクチル酸錫の反応物あるいは混合物のようなアミン系化合物と有機錫化合物との反応物および混合物；過剰のポリ
- 15 アミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物； $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-（ $\beta$ -アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラ
- 20 ン、N-（ $\beta$ -アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-（ $\beta$ -アミノエチル）アミノプロピルトリエトキシシラン、N-（ $\beta$ -アミノエチル）アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-（ $\beta$ -アミノエチル）アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル- $\gamma$ -
- 25 アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができる。また、これらを変性した誘導体で

ある、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコーン等のアミノ基を有するシランカップリング剤；等のシラノール縮合触媒、さらには他の酸性触媒、塩基性触媒等の公知のシラノール縮合触媒等が例示できる。

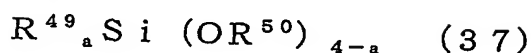
- 5      これらの触媒は、単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。この縮合触媒の配合量は、架橋性シリル基を少なくとも1個有する（メタ）アクリル系重合体100部（重量部、以下同じ）に対して0.1～20部程度が好ましく、1～10部が更に好ましい。シラノール縮合触媒の配合量がこの範囲を下回ると硬化速度が遅くなることがあり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合がある。
- 10    。一方、シラノール縮合触媒の配合量がこの範囲を上回ると硬化時に局部的な発熱や発泡が生じ、良好な硬化物が得られ難くなるほか、ポットライフが短くなり過ぎ、作業性の点からも好ましくない。なお、特に限定はされないが、硬化性を制御するために錫系硬化触媒を用いるのが好ましい。

- また、本発明の硬化性組成物においては、縮合触媒の活性をより高めるために
- 15    、アミン系化合物と同様に、上記のアミノ基を有するシランカップリング剤を助触媒として使用することも可能である。このアミノ基含有シランカップリング剤は、加水分解性基が結合したケイ素原子を含む基（以下加水分解性ケイ素基という）及びアミノ基を有する化合物であり、この加水分解性基として既に例示した基を挙げることができるが、メトキシ基、エトキシ基等が加水分解速度の点から
- 20    好ましい。加水分解性基の個数は、2個以上、特に3個以上が好ましい。

- これらのアミン系化合物の配合量は、（メタ）アクリル系重合体（I）の有機重合体100重量部に対して0.01～50重量部程度が好ましく、更に0.1～20重量部がより好ましい。アミン系化合物の配合量が0.01重量部未満であると硬化速度が遅くなる場合があり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合
- 25    がある。一方、アミン系化合物の配合量が50重量部を越えると、ポットライフが短くなり過ぎる場合があり、作業性の点から好ましくない。

これらのアミン化合物は、1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。

更に、下記一般式 (37)



- 5 (式中、 $R^{49}$ および $R^{50}$ は、それぞれ独立に、炭素数1~20の置換あるいは非置換の炭化水素基である。さらに、 $a$ は0、1、2、3のいずれかである。)で示されるアミノ基やシラノール基をもたないケイ素化合物を助触媒として添加しても構わない。

- 前記ケイ素化合物としては、限定はされないが、フェニルトリメトキシシラン  
10 、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン等の一般式 (37) 中の $R^{49}$ が、炭素数6~20のアリール基であるものが、組成物の硬化反応を加速する効果が大きいために好ましい。特に、ジフェニルジメトキシシランやジフェニルジエトキシシランは、低コストであり、入手が容  
15 易であるために最も好ましい。

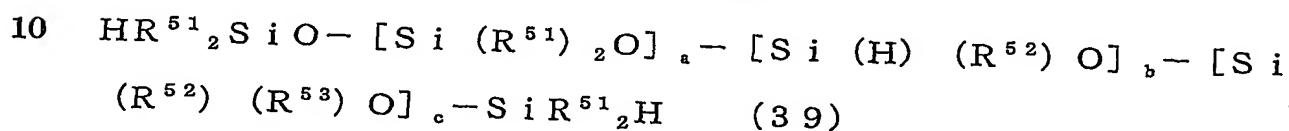
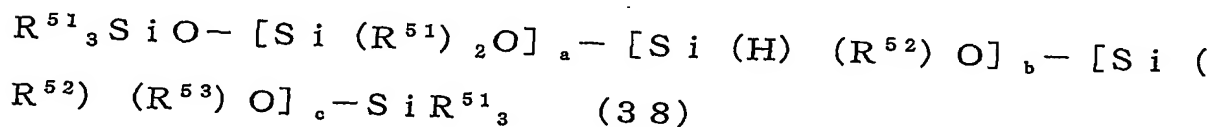
- このケイ素化合物の配合量は、(メタ)アクリル系重合体100部に対して0.01~20部程度が好ましく、0.1~10部が更に好ましい。ケイ素化合物の配合量がこの範囲を下回ると硬化反応を加速する効果が小さくなる場合がある。一方、ケイ素化合物の配合量がこの範囲を上回ると、硬化物の硬度や引張強度  
20 が低下することがある。

- なお、硬化触媒・硬化剤の種類や添加量は、本発明の一般式 (1) や (6) で表される (メタ)アクリル系重合体のYの種類や $a$ の数によって選択することが可能であり、目的や用途に応じて本発明の硬化性や機械物性等を制御することが可能である。Yがアルコキシ基である場合、炭素数の少ない方が反応性が高く、  
25 また $a$ が多い方が反応性が高いため少量で充分硬化させることが可能である。

アルケニル基の場合

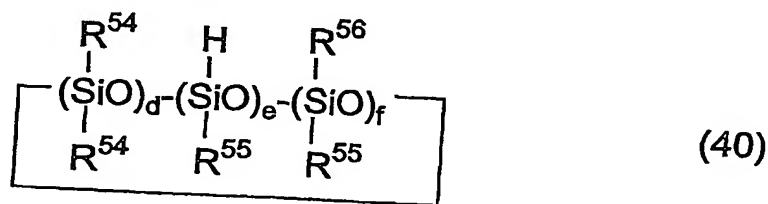
アルケニル基を用いて架橋させる場合は、限定はされないが、ヒドロシリル基含有化合物を硬化剤とし、ヒドロシリル化触媒を用いてヒドロシリル化反応により架橋させることが好ましい。

ヒドロシリル基含有化合物としては、アルケニル基を有する重合体と架橋により硬化できるヒドロシリル基含有化合物であれば特に制限はなく、各種のものをを用いることができる。例えば、一般式(38)または(39)で表される鎖状ポリシロキサン；



(式中、 $R^{51}$ および $R^{52}$ は炭素数1～6のアルキル基、または、フェニル基、 $R^{53}$ は炭素数1～10のアルキル基またはアラルキル基を示す。 $a$ は $0 \leq a \leq 100$ 、 $b$ は $2 \leq b \leq 100$ 、 $c$ は $0 \leq c \leq 100$ を満たす整数を示す。)

一般式(40)で表される環状シロキサン；

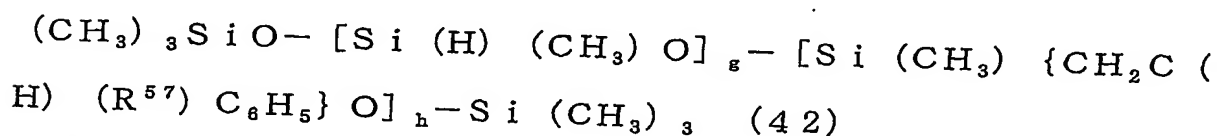
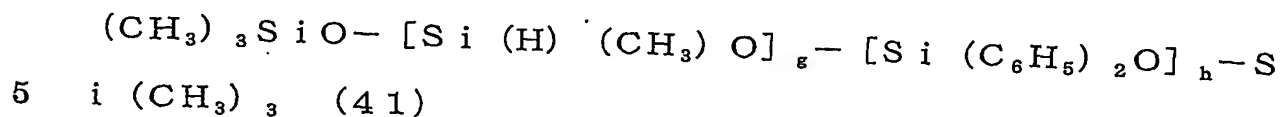


(式中、 $R^{54}$ および $R^{55}$ は炭素数1～6のアルキル基、または、フェニル基、 $R^{56}$ は炭素数1～10のアルキル基またはアラルキル基を示す。 $d$ は $0 \leq d \leq 8$ 、 $e$ は $2 \leq e \leq 10$ 、 $f$ は $0 \leq f \leq 8$ の整数を表し、かつ $3 \leq d + e + f \leq 10$ を満たす。)

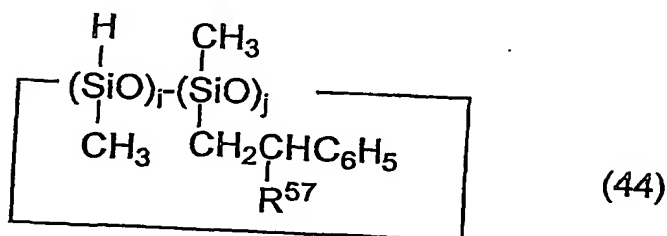
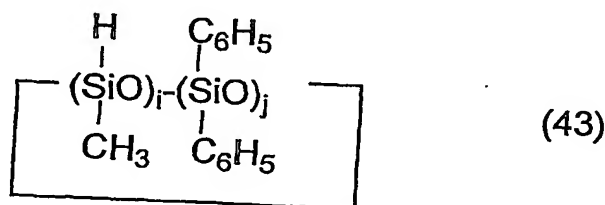
等の化合物を用いることができる。

これらは単独で用いても2種以上を混合して用いてもかまわない。これらのシ

ロキサンの中でも（メタ）アクリル系重合体との相溶性の観点から、フェニル基を有する下記一般式（４１）、（４２）で表される鎖状シロキサンや、一般式（４３）、（４４）で表される環状シロキサンが好ましい。



（式中、 $R^{57}$ は水素またはメチル基を示す。 $g$ は $2 \leq g \leq 100$ 、 $h$ は $0 \leq h \leq 100$ の整数を示す。 $C_6H_5$ はフェニル基を示す。）



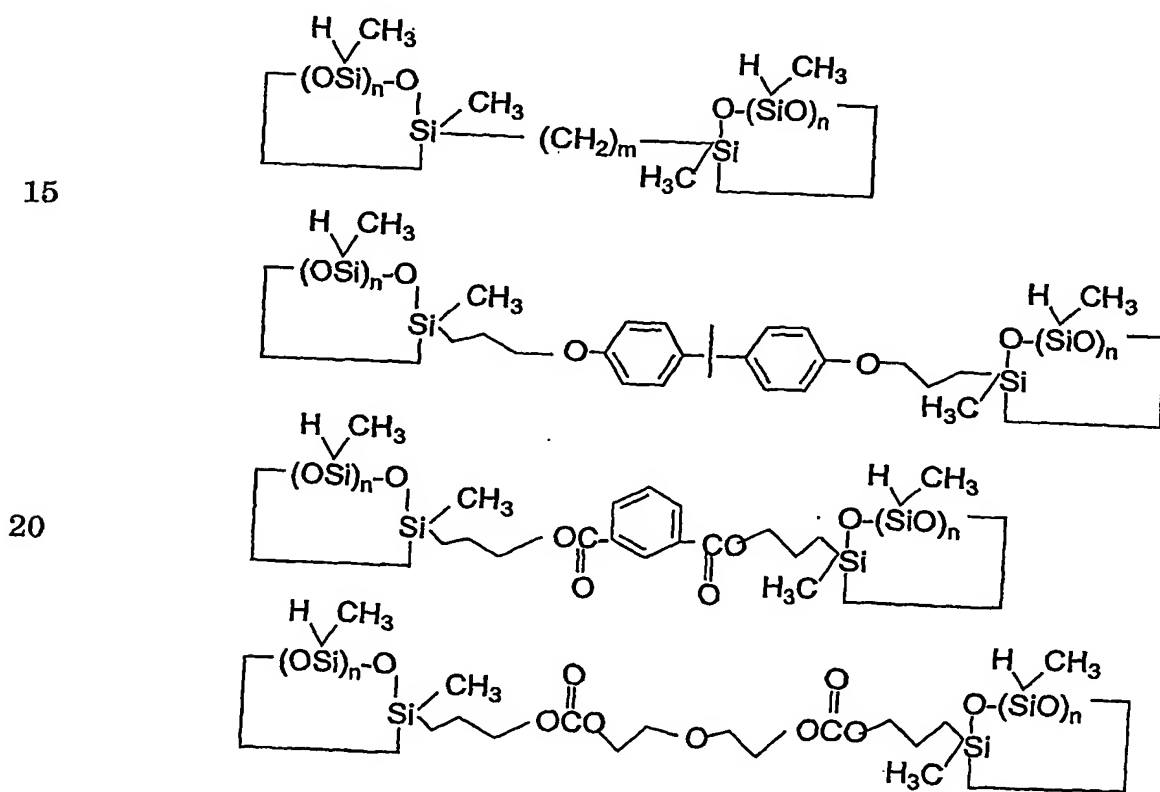
（式中、 $R^{57}$ は水素、またはメチル基を示す。 $i$ は $2 \leq i \leq 10$ 、 $j$ は $0 \leq j \leq 8$ 、かつ $3 \leq i+j \leq 10$ を満たす整数を示す。 $C_6H_5$ はフェニル基を示す。）

ヒドロシリル基含有化合物としてはさらに、分子中に２個以上のアルケニル基を有する低分子化合物に対し、一般式（３８）から（４４）に表されるヒドロシリル基含有化合物を、反応後にも一部のヒドロシリル基が残るようにして付加反応させて得られる化合物を用いることもできる。分子中に２個以上のアルケニル基を有する化合物としては、各種のものを用いることができる。例示するならば、１，４－ペンタジエン、１，５－ヘキサジエン、１，６－ヘプタジエン、



1, 7-オクタジエン、1, 8-ノナジエン、1, 9-デカジエン等の炭化水素系化合物、O, O'-ジアリルビスフェノールA、3, 3'-ジアリルビスフェノールA等のエーテル系化合物、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、トリアリルトリメリテート、テトラアリルピロメリテート等のエステル系化合物、ジエチレングリコールジアリルカーボネート等のカーボネート系化合物が挙げられる。

上記一般式(38)から(44)に示した過剰量のヒドロシリル基含有化合物に対し、ヒドロシリル化触媒の存在下、上に挙げたアルケニル基含有化合物をゆっくり滴下することにより該化合物を得ることができる。このような化合物のうち、原料の入手容易性、過剰に用いたシロキサンの除去のしやすさ、さらには(A)成分の重合体への相溶性を考慮して、下記のものが好ましい。



(nは2~4の整数、mは5~10の整数)

## 61

重合体と硬化剤は任意の割合で混合することができるが、硬化性の面から、アルケニル基とヒドロシリル基のモル比が5～0.2の範囲にあることが好ましく、さらに、2.5～0.4であることが特に好ましい。モル比が5以上になると硬化が不十分でべとつきのある強度の小さい硬化物しか得られず、また、0.2より小さいと、硬化後も硬化物中に活性なヒドロシリル基が大量に残るので、クラック、ボイドが発生し、均一で強度のある硬化物が得られない。

重合体と硬化剤との硬化反応は、2成分を混合して加熱することにより進行するが、反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒を添加することができる。このようなヒドロシリル化触媒としては特に限定されず、例えば、有機過酸化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、および遷移金属触媒が挙げられる。

ラジカル開始剤としては特に限定されず、例えば、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、ジクミルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(*t*-ブチルペルオキシ)イソプロピルベンゼンのようなジアルキルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、*p*-クロロベンゾイルペルオキシド、*m*-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドのようなジアシルペルオキシド、過安息香酸-*t*-ブチルのような過酸エステル、過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシルのようなペルオキシジカーボネート、1,1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1,1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンのようなペルオキシケタール等を挙げることができる。

また、遷移金属触媒としても特に限定されず、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(0)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化

合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ,  $\text{RhCl}_3$ ,  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{IrCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$  等が挙げられる。これらの触媒は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもかまわない。触媒量としては特に制限はないが、(メタ)アクリル系重合体 (I)

5) のアルケニル基 1 mol に対し、 $10^{-1} \sim 10^{-8}$  mol の範囲で用いるのが良く、好ましくは  $10^{-3} \sim 10^{-6}$  mol の範囲で用いるのがよい。 $10^{-8}$  mol より少ないと硬化が十分に進行しない。またヒドロシリル化触媒は高価であるので  $10^{-1}$  mol 以上用いないのが好ましい。

貯蔵安定性と硬化性のバランスをとるために硬化調整剤を配合してもよい。配合できる硬化調整剤としては、脂肪族不飽和結合を含む化合物が挙げられる。例えば、アセチレンアルコール類が例示され、貯蔵安定性と硬化性のバランスのとれたアセチレンアルコールの例としては、2-フェニル-3-ブチン-2-オール、1-エチニル-1-シクロヘキサノール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシ

10 -3-オール、3-メチル-1-ヘキシ

15 -3-オール、3-エチル-1-ペンチン-3-オール、2-メチル-3-ブチン-2-オール、3-メチル-1-ペンチン-3-オール等があげられる。

アセチレンアルコール類以外的高温での貯蔵安定性を改良する脂肪族不飽和結合を含む化合物としては、エン-イン化合物、シラン化合物、ポリシロキサン化合物、オレフィン系化合物、酢酸ビニル等のオレフィン系アルコールの脂肪族カルボン酸エステル、テトラビニルシロキサン環状体、2-ペンテンニトリルなどの脂肪族不飽和結合を含むニトリル類、アルキルアセチレンジカルボキシレート、マレイン酸エステル、ジオルガノフマレート等が例示される。

20

硬化性調整剤の使用量としては、(メタ)アクリル系重合体 (I) 及び表面タック改質剤 (II) に均一に分散する限りにおいては、ほぼ任意に選ぶことができるが、上記ヒドロシリル化触媒に対して、2~10000モル当量の範囲で用

25

いることが好ましい。硬化性調整剤は単独で用いてもよく、また、2種以上を併

用してもよい。

硬化温度については特に制限はないが、一般に0℃～200℃、好ましくは30℃～150℃、さらに好ましくは80℃～150℃で硬化させるのがよい。

#### 水酸基の場合

- 5 本発明の水酸基を有する重合体は、水酸基と反応し得る官能基を2個以上有する化合物を硬化剤として用いることにより、均一に硬化する。硬化剤の具体例としては、例えば、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する多価イソシアネート化合物、メチロール化メラミンおよびそのアルキルエーテル化物または低縮合化物等のアミノプラスト樹脂、多官能カルボン酸およびそのハロゲン化物等
- 10 が挙げられる。これらの硬化剤を使用して硬化物を作成する際には、それぞれ適当な硬化触媒を使用することができる。

#### アミノ基の場合

- 本発明のアミノ基を有する重合体は、アミノ基と反応し得る官能基を2個以上有する化合物を硬化剤として用いることにより、均一に硬化する。硬化剤の具体
- 15 例としては、例えば、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する多価イソシアネート化合物、メチロール化メラミンおよびそのアルキルエーテル化物または低縮合化物等のアミノプラスト樹脂、多官能カルボン酸およびそのハロゲン化物等が挙げられる。これらの硬化剤を使用して硬化物を作成する際には、それぞれ適当な硬化触媒を使用することができる。

#### 20 エポキシ基の場合

- 本発明のエポキシ基を有する重合体の硬化剤としては特に限定されないが、例えば、脂肪族アミン類、脂環族アミン類、芳香族アミン類；酸無水物；ポリアミド；イミダゾール類；アミンイミド；ユリア；メラミンとその誘導体；ポリアミンの塩；フェノール樹脂；ポリメルカプタン、ポリスルフィド；芳香族ジアゾニウム塩、ジアリルヨードニウム塩、トリアリルスルホニウム塩、トリアリルセレン
- 25 ニウム塩等の光・紫外線硬化剤等が用いられる。

### 重合性の炭素－炭素二重結合の場合

重合性の炭素－炭素二重結合を有する重合体は、その重合性の炭素－炭素二重結合の重合反応により架橋させることができる。

- 架橋の方法としては、活性エネルギー線で硬化するもの、あるいは、熱で硬化するものが挙げられる。活性エネルギー線硬化性組成物においては、光重合開始剤が光ラジカル開始剤、あるいは、光アニオン開始剤であることが好ましい。熱硬化性組成物においては、熱重合開始剤が、アゾ系開始剤、過酸化物、過硫酸物、及びレドックス開始剤からなる群より選択されるものが好ましい。

以下に詳細にこれらの架橋反応について説明する。

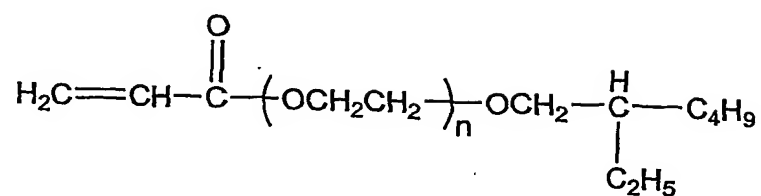
- 10 重合性の炭素－炭素二重結合を有する重合体を架橋させる場合には、その目的に応じて、重合性のモノマー及び／又はオリゴマーや各種添加剤を併用しても構わない。重合性のモノマー及び／又はオリゴマーとしては、ラジカル重合性の基を持つモノマー及び／又はオリゴマー、あるいはアニオン重合性の基を持つモノマー及び／又はオリゴマーが好ましい。ラジカル重合性の基としては、(メタ)
- 15 アクリル基等のアクリル官能性基、スチレン基、アクリロニトリル基、ビニルエステル基、N-ビニルピロリドン基、アクリルアミド基、共役ジエン基、ビニルケトン基、塩化ビニル基等が挙げられる。なかでも、本発明の重合体と類似する(メタ)アクリル基を持つものが好ましい。アニオン重合性の基としては、(メタ)アクリル基、スチレン基、アクリロニトリル基、N-ビニルピロリドン基、
- 20 アクリルアミド基、共役ジエン基、ビニルケトン基、等が挙げられる。なかでも、アクリル官能性基を持つものが好ましい。

- 上記のモノマーの具体例としては、(メタ)アクリレート系モノマー、環状アクリレート、N-ビニルピロリドン、スチレン系モノマー、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、アクリルアミド系モノマー、共役ジエン系モノマー、ビニルケトン系モノマーなどが挙げられる。(メタ)アクリレート系モノマーとし
- 25 ては、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル

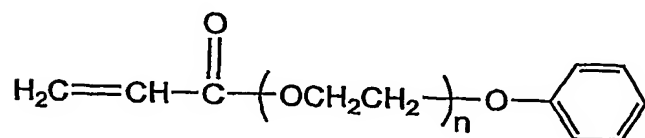
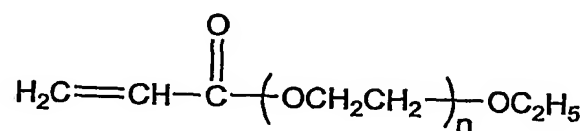
65

、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸イソノニルや下式の化合物などを挙げることができる。

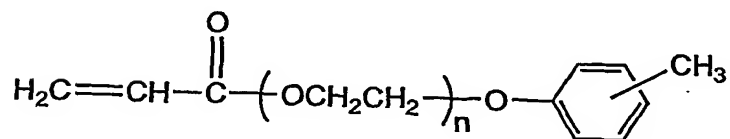
5



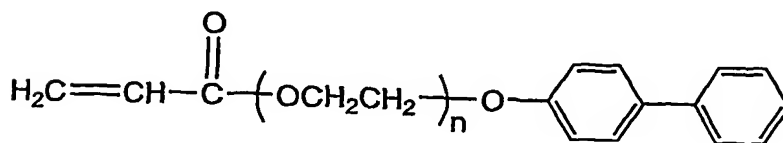
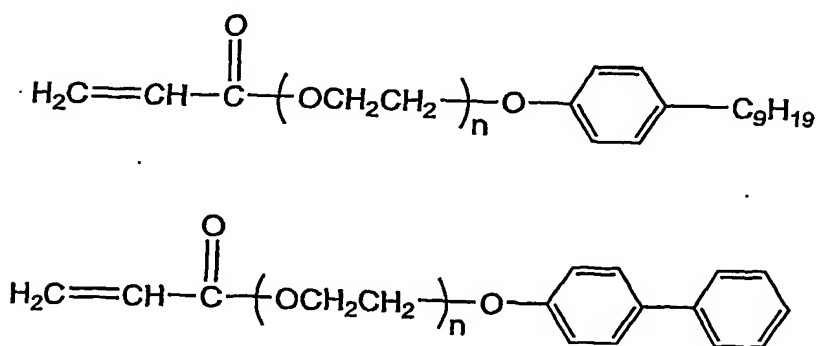
10



15



20

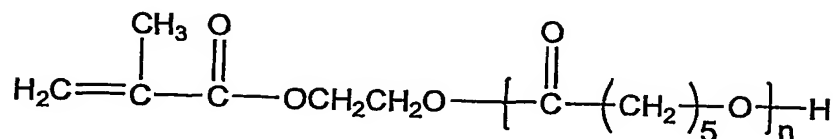
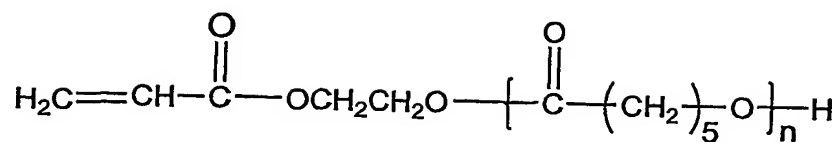


（式中、nは1～50の整数）

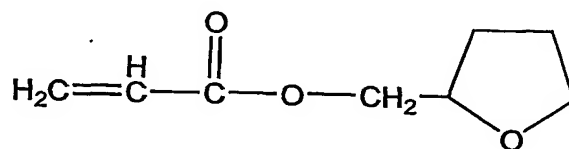
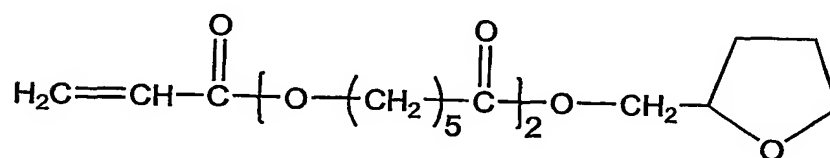
25

66

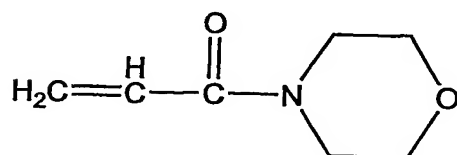
5



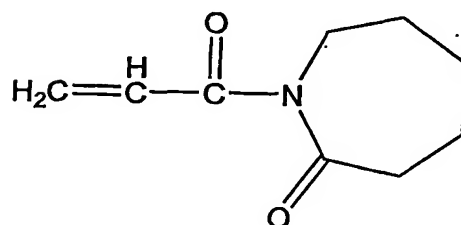
10



15



20



(式中、nは1～50の整数)

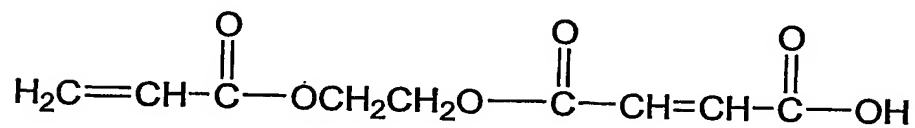
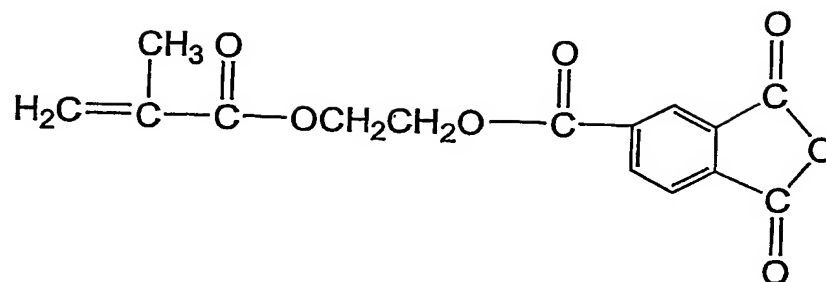
25



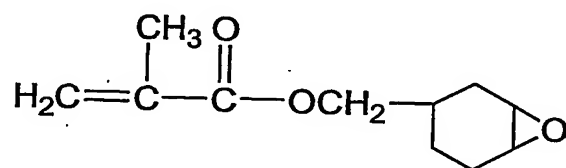


68

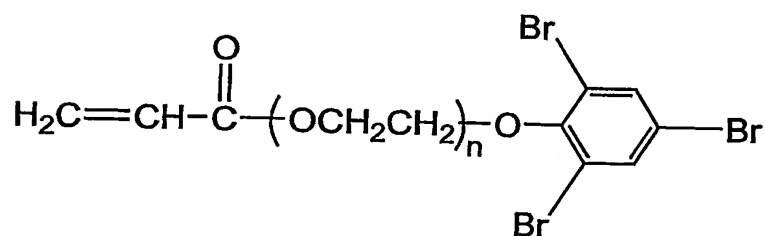
5



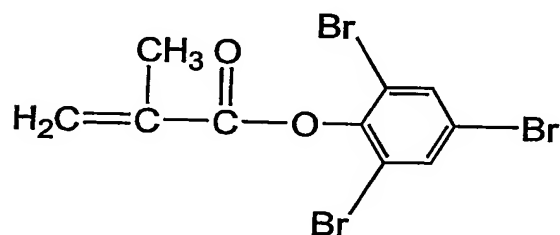
10



15

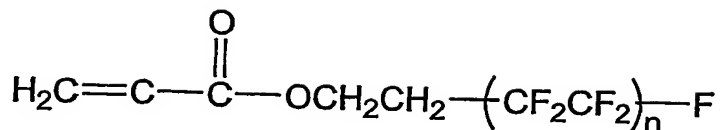


20

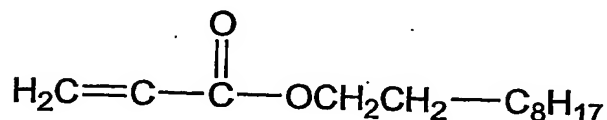


(式中、nは1～50の整数)

25



5



(式中、nは1～50の整数)

10 スチレン系モノマーとしてはスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等が、アクリルアミド系モノマーとしてはアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド等が、共役ジエン系モノマーとしてはブタジエン、イソプレン等が、ビニルケトン系モノマーとしてはメチルビニルケトン等が挙げられる。

多官能モノマーとしては、ネオペンチルグリコールポリプロポキシジアクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリアクリレート、ビスフェノール  
15 Fポリエトキシジアクリレート、ビスフェノールAポリエトキシジアクリレート、ジペンタエリスリトールポリヘキサノリドヘキサクリレート、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートポリヘキサノリドトリアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート2-(2-アクリロイルオキシ-1, 1-ジメチル)-5-エチル-5-アクリロイルオキシメチル-1, 3-ジオキサン、  
20 テトラプロモビスフェノールAジエトキシジアクリレート、4, 4-ジメルカプトジフェニルサルファイドジメタクリレート、ポリテトラエチレングリコールジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート等が挙げられる。

オリゴマーとしては、ビスフェノールA型エポキシアクリレート樹脂、フェノールノボラック型エポキシアクリレート樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ  
25 アクリレート樹脂等のエポキシアクリレート系樹脂、

- COOH基変性エポキシアクリレート系樹脂、ポリオール（ポリテトラメチレングリコール、エチレングリコールとアジピン酸のポリエステルジオール、 $\epsilon$ -カプロラクトン変性ポリエステルジオール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリカーボネートジオール、水酸基末端水添ポリイソプレン、
- 5 水酸基末端ポリブタジエン、水酸基末端ポリイソブチレン等）と有機イソシアネート（トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等）から得られたウレタン樹脂を水酸基含有（メタ）アクリレート {ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレー
- 10 ト、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等} を反応させて得られたウレタンアクリレート系樹脂、上記ポリオールにエステル結合を介して（メタ）アクリル基を導入した樹脂、ポリエステルアクリレート系樹脂等が挙げられる。

- これらのモノマー及びオリゴマーは、用いられる開始剤及び硬化条件により選
- 15 択される。

また、アクリル官能性基を有するモノマー及び／又はオリゴマーの数平均分子量は、2000以下であることが好ましく、1000以下であることが、相溶性が良好であるという理由からさらに好ましい。

- 重合性の炭素-炭素二重結合を有する重合体の架橋の方法としては、UVや電
- 20 子線などの活性エネルギー線によることが好ましい。

活性エネルギー線により架橋させる場合には、光重合開始剤を含有することが好ましい。

- 光重合開始剤としては特に制限はないが、光ラジカル開始剤と光アニオン開始剤が好ましく、特に光ラジカル開始剤が好ましい。例えば、アセトフェノン、プ
- 25 ロピオフェノン、ベンゾフェノン、キサントール、フルオレイン、ベンズアルデヒド、アンスラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、

3-メチルアセトフェノン、4-メチルアセトフェノン、3-ペンチルアセトフェノン、4-メトキシアセトフェン、3-プロモアセトフェノン、4-アリルアセトフェノン、p-ジアセチルベンゼン、3-メトキシベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-クロロ-4'-ベンジルベンゾフェノン、3-クロロキサントーン、3, 9-ジクロロキサントーン、3-クロロ-8-ノニルキサントーン、ベンゾイル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ビス(4-ジメチルアミノフェニル) ケトン、ベンジルメトキシケタール、2-クロロチオキサントーン等が挙げられる。これらの開始剤は単独でも、他の化合物と組み合わせても良い。具体的には、ジエタノールメチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミンとの組み合わせ、更にこれにジフェニルヨードニウムクロリドなどのヨードニウム塩と組み合わせたもの、メチレンブルーなどの色素及びアミンと組み合わせたものが挙げられる。

また、近赤外光重合開始剤として、近赤外光吸収性陽イオン染料を使用しても構わない。近赤外光吸収性陽イオン染料としては、650～1500 nmの領域の光エネルギーで励起する、例えば特開平3-111402号、特開平5-194619号公報等に記載されている近赤外光吸収性陽イオン染料-ボレート陰イオン錯体などを用いるのが好ましく、ホウ素系増感剤を併用することがさらに好ましい。

光重合開始剤の添加量は系をわずかに光官能化するだけでよいので、特に制限はないが、この組成物の重合体100部に対して、0.001～10重量部が好ましい。

本発明の硬化性組成物に光重合開始剤を含有させる場合に、硬化性組成物を硬化させる方法は特に限定されないが、その光重合開始剤の性質に応じて、高圧水銀灯、低圧水銀灯、電子線照射装置、ハロゲンランプ、発光ダイオード、半導体レーザー等による光及び電子線の照射が挙げられる。

また、重合性の炭素-炭素二重結合を有する重合体の架橋の方法としては、熱によることが好ましい。

活性エネルギー線により架橋させる場合には、熱重合開始剤を含有することが好ましい。

- 5 熱重合開始剤としては特に制限はないが、アゾ系開始剤、過酸化物、過硫酸塩、及びレドックス開始剤が含まれる。

適切なアゾ系開始剤としては、限定されるわけではないが、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル) (VAZO 33)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン) 二塩酸塩 (VAZO 50)、2, 10 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) (VAZO 52)、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル) (VAZO 64)、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル (VAZO 67)、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル) (VAZO 88) (全てDuPont Chemicalから入手可能)、2, 2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、及び2, 2'-アゾビス(メチルイソブチレート) (V-601) 15 (和光純薬より入手可能) 等が挙げられる。

適切な過酸化物開始剤としては、限定されるわけではないが、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、過酸化デカノイル、ジセチルパーオキシジカーボネート、ジ(4-*t*-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート 20 (Perkadox 16S) (Akzo Nobelから入手可能)、ジ(2-エチルヘキシル) パーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシピバレート (Lupersol 11) (Elf Atochemから入手可能)、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (Trigonox 21-C50) (Akzo Nobelから入手可能)、及び過酸化ジクミル等が挙げ 25 られる。

適切な過硫酸塩開始剤としては、限定されるわけではないが、過硫酸カリウム

、過硫酸ナトリウム、及び過硫酸アンモニウムが挙げられる。

適切なレドックス（酸化還元）開始剤としては、限定されるわけではないが、上記過硫酸塩開始剤のメタ亜硫酸水素ナトリウム及び亜硫酸水素ナトリウムのよ  
うな還元剤との組み合わせ；有機過酸化物と第3級アミンに基づく系、例えば過  
5 酸化ベンゾイルとジメチルアニリンに基づく系；並びに有機ヒドロパーオキシド  
と遷移金属に基づく系、例えばクメンヒドロパーオキシドとコバルトナフテート  
に基づく系等が挙げられる。

他の開始剤としては、限定されるわけではないが、テトラフェニル1, 1, 2  
, 2-エタンジオールのようなピナコール等が挙げられる。

10 好ましい熱ラジカル開始剤としては、アゾ系開始剤及び過酸化物系開始剤から  
なる群から選ばれる。更に好ましいものは、2, 2'-アゾビス（メチルイソブ  
チレート）、t-ブチルパーオキシピバレート、及びジ（4-t-ブチルシクロ  
ヘキシル）パーオキシジカーボネート、並びにこれらの混合物である。

熱ラジカル開始剤は触媒的に有効な量で存在し、このような量は、限定はされ  
15 ないが、例えば、重合性の炭素-炭素二重結合を有する基を少なくとも一つ有す  
る（メタ）アクリル系重合体（I）及び他に添加されるモノマー及びオリゴマー  
混合物の合計量を100重量部とした場合に約0.01～5重量部、より好まし  
くは約0.025～2重量部である。熱ラジカル開始剤の混合物が使用される場  
合には、熱ラジカル開始剤の混合物の合計量は、あたかもただ1種の熱ラジカル  
20 開始剤が使用されるかのような量である。

本発明の硬化性組成物に熱ラジカル開始剤を含有させる場合には、硬化性組成  
物を硬化させる方法は特に限定されないが、その温度は、使用する熱開始剤、（  
メタ）アクリル系重合体（I）及び添加される化合物等の種類により異なるが、  
通常50℃～250℃の範囲内が好ましく、70℃～200℃の範囲内がより好  
25 ましい。硬化時間は、使用する重合開始剤、単量体、溶媒、反応温度等により異  
なるが、通常1分～10時間の範囲内である。

### <接着性付与剤>

本発明の組成物には、シランカップリング剤や、シランカップリング剤以外の接着性付与剤を添加することができる。接着付与剤を添加すると、外力により目地幅等が変動することによって、シーリング材がサイディングボード等の被着体から剥離する危険性をより低減することができる。また、場合によっては接着性向上の為に用いるプライマーの使用の必要性がなくなり、施工作業の簡略化が期待される。シランカップリング剤の具体例としてはアミノ基や、メルカプト基、エポキシ基、カルボキシ基、ビニル基、イソシアネート基、イソシアヌレート、ハロゲン等の官能基をもったシランカップリング剤が例示でき、その具体例としては、  
5    γ-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン等のイソシアネート基含有シラン類；  
10    γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ-（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-（2-アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-（2-アミノエチル）アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-（2-アミノエチル）アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ-（2-アミノエチル）アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、  
15    γ-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノ基含有シラン類；  
20    γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類；  
25    γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、

- γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類；β-カルボキシエチルトリエトキシシラン、β-カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-β-(カルボキシメチル)アミノエチルーγ-アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アクリロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類；γ-クロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン類；トリス(トリメトキシシリル)イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類等を挙げることができる。また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコーン、ブロックイソシアネートシラン、シリル化ポリエステル等もシランカップリング剤として用いることができる。

シランカップリング剤は、通常、架橋性官能基含有(メタ)アクリル系重合体100重量部に対し、0.1~20重量部の範囲で使用されることが好ましい。特に、0.5~10部の範囲で使用するのが好ましい。本発明の硬化性組成物にシランカップリング剤を添加すると、各種被着体、すなわち、ガラス、アルミニウム、ステンレス、亜鉛、銅、モルタルなどの無機基材や、塩ビ、アクリル、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネートなどの有機基材に用いた場合、ノンプライマー条件またはプライマー処理条件下で、著しい接着性改善効果を示す。ノンプライマー条件下で使用了場合には、各種被着体に対する接着性を改善する効果が特に顕著である。

- シランカップリング剤以外の具体例としては、特に限定されないが、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、硫黄、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソ



シアネート等が挙げられる。

上記接着性付与剤は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。これら接着性付与剤は添加することにより被着体に対する接着性を改善することができる。特に限定はされないが、接着性、特にオイルパンなどの金属被着面に対する接着性を向上させるために、上記接着性付与剤の中でもシランカップリング剤を0.1～20重量部、併用することが好ましい。

接着性付与剤の種類や添加量は、本発明の一般式(1)や(6)で表される(メタ)アクリル系重合体(I)のYの種類やaの数によって選択することが可能であり、目的や用途に応じて本発明の硬化性や機械物性等を制御することが可能である。特に硬化性や伸びに影響するためその選択には注意が必要である。

#### <可塑剤>

本発明の硬化性組成物には、各種可塑剤を必要に応じて用いても良い。可塑剤を後述する充填材と併用して使用すると硬化物の伸びを大きくできたり、多量の充填材を混合できたりするためより有利となるが、必ずしも添加しなければならないものではない。可塑剤としては特に限定されないが、物性の調整、性状の調節等の目的により、例えば、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート、ジブチルセバケート、コハク酸イソデシル等の非芳香族二塩基酸エステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシリノール酸メチル等の脂肪族エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル等のポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；トリメリット酸エステル類；ポリスチレンやポリ- $\alpha$ -メチルスチレン等のポリスチレン類；ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ブタジエン-アクリロニトリル、ポリクロロブレン；塩素化パラフィン類；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル、等の

炭化水素系油；プロセスオイル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールとこれらポリエーテルポリオールの水酸基をエステル基、エーテル基などに変換した誘導体等のポリエーテル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤類；セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸等の2塩基酸とエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等の2価アルコールから得られるポリエステル系可塑剤類；アクリル系可塑剤を始めとするビニル系モノマーを種々の方法で重合して得られる（メタ）アクリル系重合体類等が挙げられる。

- 10      なかでも数平均分子量500～15000の重合体である高分子可塑剤は、添加することにより、該硬化性組成物の粘度やスランプ性および該組成物を硬化して得られる硬化物の引張り強度、伸びなどの機械特性が調整できるとともに、重合体成分を分子中に含まない可塑剤である低分子可塑剤を使用した場合に比較して、初期の物性を長期にわたり維持し、該硬化物にアルキッド塗料を塗布した場合の乾燥性（塗装性ともいう）を改良できる。なお、限定はされないがこの高分子可塑剤は、官能基を有しても有しなくても構わない。

- 20      上記で高分子可塑剤の数平均分子量は、500～15000と記載したが、好ましくは800～10000であり、より好ましくは1000～8000である。分子量が低すぎると熱や降雨により可塑剤が経時的に流出し、初期の物性を長期にわたり維持できず、また、アルキッド塗装性が改善できないことがある。また、分子量が高すぎると粘度が高くなり、作業性が悪くなる。

- 25      これらの高分子可塑剤のうちで、（メタ）アクリル系重合体（I）と相溶するものが好ましい。中でも相溶性および耐候性、耐熱性の点から（メタ）アクリル系重合体が好ましい。（メタ）アクリル系重合体の中でもアクリル系重合体がさらに好ましい。このアクリル系重合体の合成法は、従来からの溶液重合で得られるものや、無溶剤型アクリルポリマー等を挙げるができる。後者のアクリル

系可塑剤は溶剤や連鎖移動剤を使用せず高温連続重合法（USP 4414370、特開昭59-6207、特公平5-58005、特開平1-313522、USP 5010166）にて作製されるため本発明の目的にはより好ましい。その例としては特に限定されないが東亜合成品UPシリーズ等が挙げられる（工業材料1999年10月号参照）。勿論、他の合成法としてリビングラジカル重合法をも挙げる事ができる。この方法によれば、その重合体の分子量分布が狭く、低粘度化が可能なことから好ましく、更には原子移動ラジカル重合法がより好ましいが、これに限定されるものではない。

高分子可塑剤の分子量分布は特に限定されないが、狭いことが好ましく、1.8未満が好ましい。1.7以下がより好ましく、1.6以下がなお好ましく、1.5以下がさらに好ましく、1.4以下が特に好ましく、1.3以下が最も好ましい。

上記高分子可塑剤を含む可塑剤は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよいが、必ずしも必要とするものではない。また必要によっては高分子可塑剤を用い、物性に悪影響を与えない範囲で低分子可塑剤を更に併用しても良い。

なおこれら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。

可塑剤を用いる場合の使用量は、限定されないが、（メタ）アクリル系重合体（I）100重量部に対して5～150重量部、好ましくは10～120重量部、さらに好ましくは20～100重量部である。5重量部未満では可塑剤としての効果が発現しなくなり、150重量部を越えると硬化物の機械強度が不足する。

#### <充填材>

本発明の硬化性組成物には、各種充填材を必要に応じて用いても良い。充填材としては、特に限定されないが、木粉、パルプ、木綿チップ、アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、クルミ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、ケイソウ土、白土、シリカ（フュームドシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、熔融シリカ

- 、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸等）、カーボンプラックのような補強性充填材；重質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、べんがら、アルミニウム微粉末、フリント粉末、酸化亜鉛、
- 5 活性亜鉛華、亜鉛末、炭酸亜鉛およびシラスバルーンなどのような充填材；石綿、ガラス繊維およびガラスフィラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンファイバー等のような繊維状充填材等が挙げられる。

- これら充填材のうちでは沈降性シリカ、フェュームドシリカ、結晶性シリカ、熔融シリカ、ドロマイト、カーボンプラック、炭酸カルシウム、酸化チタン、タルクなどが好ましい。
- 10

- 特に、これら充填材で強度の高い硬化物を得たい場合には、主にフェュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンプラック、表面処理微細炭酸カルシウム、結晶性シリカ、熔融シリカ、焼成クレー、クレーおよび活性亜鉛華などから選ばれる充填材を添加できる。なかでも、比表面積（BET吸着
- 15 法による）が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、通常 $50\sim400\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100\sim300\text{ m}^2/\text{g}$ 程度の超微粉末状のシリカが好ましい。またその表面が、オルガノシランやオルガノシラザン、ジオルガノシクロポリシロキサン等の有機ケイ素化合物で予め疎水処理されたシリカが更に好ましい。

- 補強性の高いシリカ系充填材のより具体的な例としては、特に限定されないが
- 20 、フェュームドシリカの1つである日本アエロジル社のアエロジルや、沈降法シリカの1つである日本シリカ社工業のNipsil等が挙げられる。

- また、低強度で伸びが大である硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛およびシラスバルーンなどから選ばれる充填材を添加できる。なお、一般的に、炭酸カルシウムは、比表面積が小
- 25 さいと、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがある。比表面積の値が大きいほど、硬化物の破断強度、破断伸び、接

## 80

着性と耐候接着性の改善効果はより大きくなる。

更に、炭酸カルシウムは、表面処理剤を用いて表面処理を施してある方がより好ましい。表面処理炭酸カルシウムを用いた場合、表面処理していない炭酸カルシウムを用いた場合に比較して、本発明の組成物の作業性を改善し、該硬化性組成物の接着性と耐候接着性の改善効果がより向上すると考えられる。前記の表面処理剤としては脂肪酸、脂肪酸石鹼、脂肪酸エステル等の有機物や各種界面活性剤、および、シランカップリング剤やチタネートカップリング剤等の各種カップリング剤が用いられている。具体例としては、以下に限定されるものではないが、

5   カプロン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸等の脂肪酸と、それら脂肪酸のナトリウム、カリウム等の塩、そして、それら脂肪酸のアルキルエステルが挙げられる。界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルや長鎖アルコール硫酸エステル等と、それらのナトリウム塩、カリウム塩等の硫酸エステル型陰イオン界面活性剤、また

10   アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、パラフィンスルホン酸、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸、アルキルスルホコハク酸等と、それらのナトリウム塩、カリウム塩等のスルホン酸型陰イオン界面活性剤等が挙げられる。この表面処理剤の処理量は、炭酸カルシウムに対して、0.1～20重量%の範囲で処理するのが好ましく、1～5重量%の範囲で処理するのがより好ましい。処

15   理量が0.1重量%未満の場合には、作業性、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがあり、20重量%を越えると、該硬化性組成物の貯蔵安定性が低下することがある。

20

特に限定はされないが、炭酸カルシウムを用いる場合、配合物のチクソ性や硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性等の改善効果を特に期待する場合

25   合には膠質炭酸カルシウムを用いるのが好ましい。

一方、重質炭酸カルシウムは配合物の低粘度化や増量、コストダウン等を目的

として添加することがあるが、この重質炭酸カルシウムを用いる場合は必要に応じて下記のようなものを使用することができる。

重質炭酸カルシウムとは、天然のチョーク（白亜）、大理石、石灰石などを機械的に粉砕・加工したものである。粉砕方法については乾式法と湿式法があるが、湿式粉砕品は本発明の硬化性組成物の貯蔵安定性を悪化させることが多いため、5 に好ましくないことが多い。重質炭酸カルシウムは、分級により、様々な平均粒子径を有する製品となる。特に限定されないが、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果を期待する場合には、比表面積の値が  $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$  以上  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  以下のものが好ましく、 $2 \text{ m}^2/\text{g}$  以上  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  以下が更に好ましく、 $2.4 \text{ m}^2/\text{g}$  以上  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  以下がより好ましく、 $3 \text{ m}^2/\text{g}$  以上  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  以下が特に好ましい。比表面積が  $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$  未満の場合には、10 その改善効果が充分でないことがある。もちろん、単に粘度を低下させる場合や増量のみを目的とする場合などはこの限りではない。

なお、比表面積の値とは、測定方法として J I S K 5101 に準じて行なった空気透過法（粉体充填層に対する空気の透過性から比表面積を求める方法。15 ）による測定値をいう。測定機器としては、島津製作所製の比表面積測定器 S S -100 型を用いるのが好ましい。

これらの充填材は目的や必要に応じて単独で併用してもよく、2 種以上を併用してもよい。特に限定はされないが、例えば、必要に応じて比表面積の値が  $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の重質炭酸カルシウムと20 膠質炭酸カルシウムを組み合わせると、配合物の粘度の上昇を程々に抑え、硬化物の破断強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が大きい期待できる。

充填材を用いる場合の添加量は、（メタ）アクリル系重合体（I）100 重量部に対して、充填材を 5 ～ 1000 重量部の範囲で使用するの25 が好ましく、20 ～ 500 重量部の範囲で使用するのより好ましく、40 ～ 300 重量部の範囲で使用するの特に好ましい。配合量が 5 重量部未満の場合には、硬化物の破断

強度、破断伸び、接着性と耐候接着性の改善効果が充分でないことがあり、100重量部を越えると該硬化性組成物の作業性が低下することがある。充填材は単独で使用しても良いし、2種以上併用しても良い。

<微小中空粒子>

- 5      また、更に、物性の大きな低下を起こすことなく軽量化、低コスト化を図ることを目的として、微小中空粒子をこれら補強性充填材に併用しても良い。

このような微小中空粒子（以下バルーンという）は、特に限定はされないが、「機能性フィラーの最新技術」（CMC）に記載されているように、直径が1mm以下、好ましくは500 $\mu$ m以下、更に好ましくは200 $\mu$ m以下の無機質あるいは有機質の材料で構成された中空体が挙げられる。特に、真比重が1.0g/cm<sup>3</sup>以下である微小中空体を用いることが好ましく、更には0.5g/cm<sup>3</sup>以下である微小中空体を用いることが好ましい。

10

前記無機系バルーンとして、珪酸系バルーンと非珪酸系バルーンとが例示でき、珪酸系バルーンには、シラスバルーン、パーライト、ガラスバルーン、シリカバルーン、フライアッシュバルーン等が、非珪酸系バルーンには、アルミナバルーン、ジルコニアバルーン、カーボンバルーン等が例示できる。これらの無機系バルーンの具体例として、シラスバルーンとしてイデチ化成製のウインライト、三機工業製のサンキライト、ガラスバルーンとして日本板硝子製のカルーン、住友スリーエム製のセルスターZ-28、EMERSON&CUMING製のMICRO BALLOON、PITTSBURGE CORNING製のCELAMIC GLASSMODULES、3M製のGLASS BUBBLES、シリカバルーンとして旭硝子製のQ-CEL、太平洋セメント製のE-SPHERES、フライアッシュバルーンとして、PFAMARKETING製のCEROSPHERES、FILLITE U. S. A製のFILLITE、アルミナバルーンとして昭和電工製のBW、ジルコニアバルーンとしてZIRCOA製のHOLLOW ZIRCONIUM SPHERES、カーボンバルーンとして呉羽

15

20

25

化学製クレカスフェア、GENERAL TECHNOLOGIES製カーボスフェアが市販されている。

前記有機系バルーンとして、熱硬化性樹脂のバルーンと熱可塑性樹脂のバルーンが例示でき、熱硬化性のバルーンにはフェノールバルーン、エポキシバルーン、  
5、尿素バルーンが、熱可塑性バルーンにはサランバルーン、ポリスチレンバルーン、ポリメタクリレートバルーン、ポリビニルアルコールバルーン、スチレンーアクリル系バルーンが例示できる。また、架橋した熱可塑性樹脂のバルーンも使用できる。ここでいうバルーンは、発泡後のバルーンでも良く、発泡剤を含むものを配合後に発泡させてバルーンとしても良い。

10 これらの有機系バルーン的具体例として、フェノールバルーンとしてユニオンカーバイド製のUCAR及びPHENOLIC MICROBALLOONS、エポキシバルーンとしてEMERSON&CUMING製のECCOSPHERES、尿素バルーンとしてEMERSON&CUMING製のECCOSPHERES VF-O、サランバルーンとしてDOW CHEMICAL製のSAR  
15 AN MICROSOPHERES、日本フィラメント製のエクспанセル、松本油脂製薬製のマツモトマイクロスフェア、ポリスチレンバルーンとしてARCO POLYMERS製のDYLITE EXPANDABLE POLYSTYRENE、BASF WYANDOTE製のEXPANDABLE POLYSTYRENE BEADS、架橋型スチレンーアクリル酸バルーンには日本合成  
20 ゴム製のSX863(P)が、市販されている。

上記バルーンは単独で使用しても良く、2種類以上混合して用いても良い。さらに、これらバルーンの表面を脂肪酸、脂肪酸エステル、ロジン、ロジン酸リグニン、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミカップリング剤、ポリプロピレングリコール等で分散性および配合物の作業性を改良するために処  
25 理したものも使用することができる。これらの、バルーンは配合物を硬化させた場合の物性のうち、柔軟性および伸び・強度を損なうことなく、軽量化させコス



トダウンするために使用される。

- バルーンの含有量は、特に限定されないが（メタ）アクリル系重合体100重量部に対して、好ましくは0.1～50重量部、更に好ましくは0.1～30重量部の範囲で使用できる。この量が0.1重量部未満では軽量化の効果が小さく
- 5 50重量部以上ではこの配合物を硬化させた場合の機械特性のうち、引張強度の低下が認められることがある。またバルーンの比重が0.1以上の場合は3～50重量部、更に好ましくは5～30重量部が好ましい。

#### <物性調整剤>

- 本発明の硬化性組成物には、必要に応じて生成する硬化物の引張特性を調整する物性調整剤を添加しても良い。
- 10

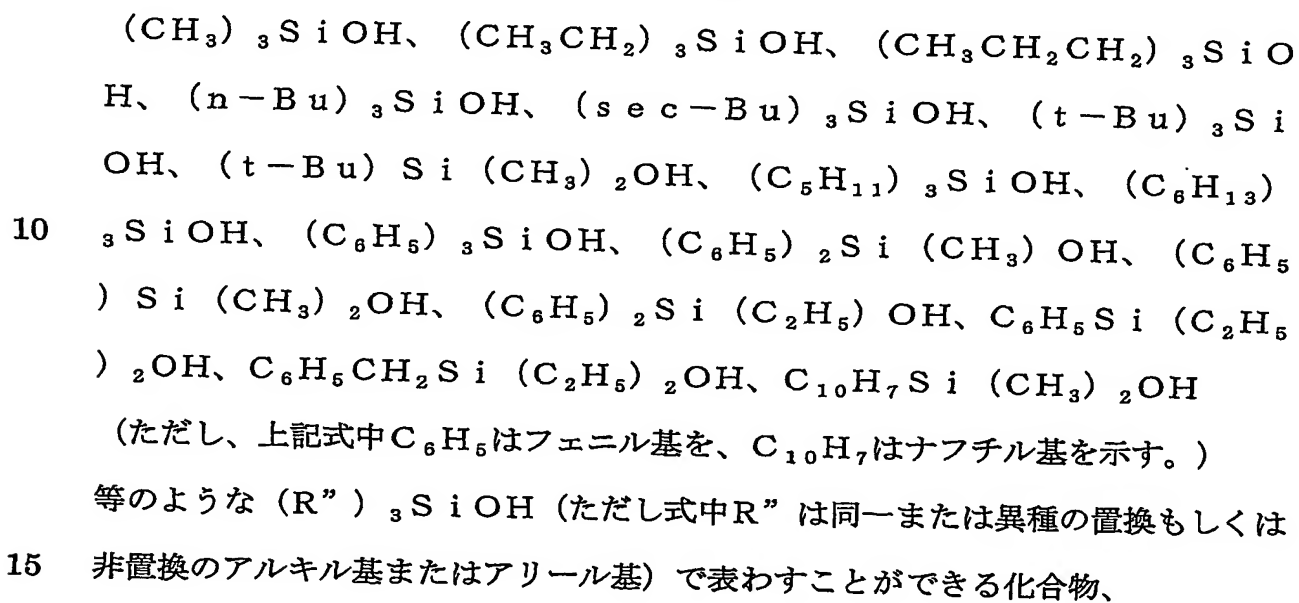
- 物性調整剤としては特に限定されないが、例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等の官能基を有するアルコキシシラン類；シリコンワニス類；ポリシロキサン類等が挙げられる。前記物性調整剤を用いることにより、本発明の組成物を硬化させた時の硬度を上げたり、硬度を下げ、伸びを出したりし得る。上記物性調整剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。
- 15
- 20

- 25 <シラノール含有化合物>

本発明の硬化性組成物には、硬化物の物性を変える等の必要に応じてシラノー

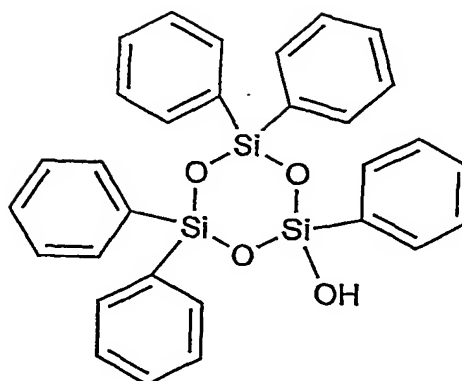
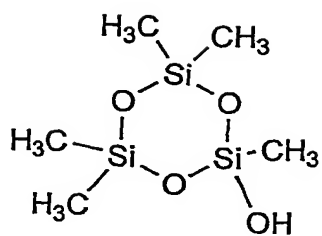
ル含有化合物を添加しても良い。シラノール含有化合物とは、分子内に1個のシラノール基を有する化合物、及び／又は、水分と反応することにより分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成し得る化合物のことをいう。これらは一方のみを用いてもよいし、両化合物を同時に用いてもよい。

- 5 シラノール含有化合物の一つである分子内に1個のシラノール基を有する化合物は、特に限定されず、下記に示した化合物、

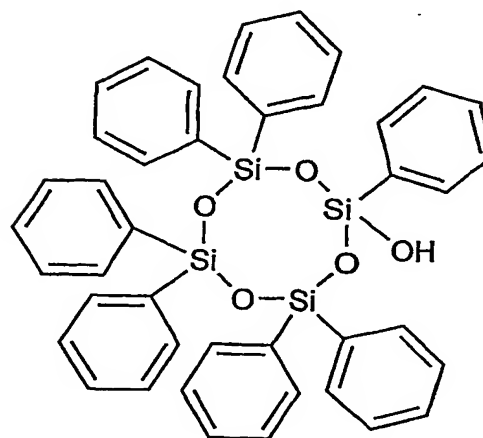
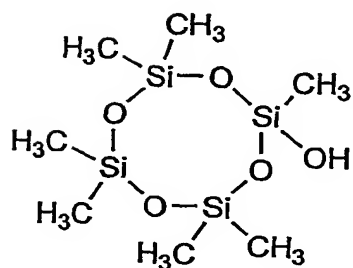


86

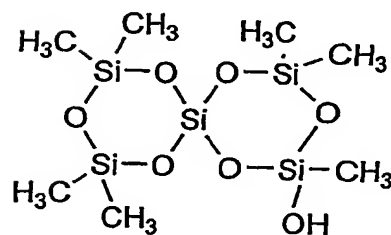
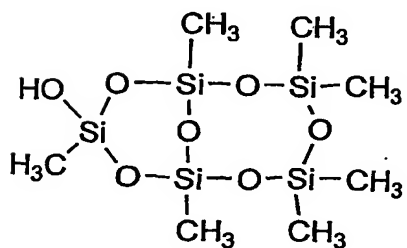
5



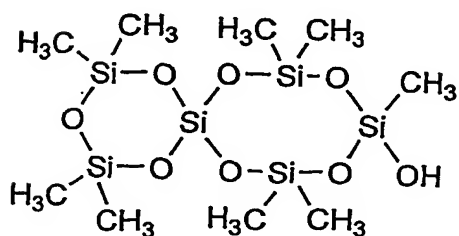
10



15



20

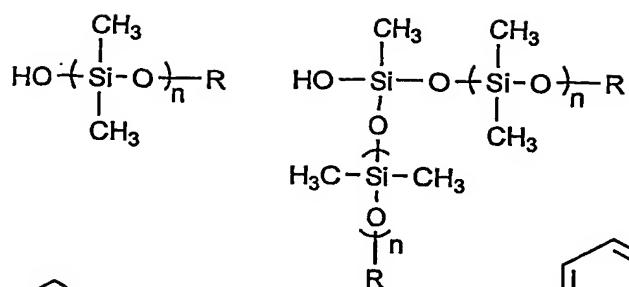


25

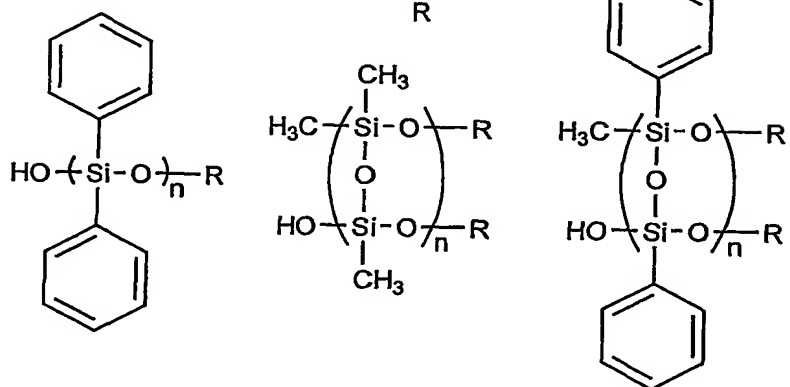
等のようなシラノール基を含有する環状ポリシロキサン化合物、

87

5

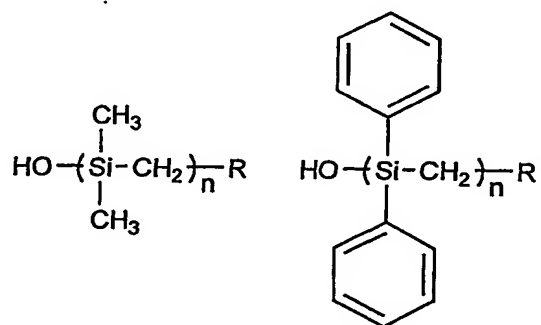


10

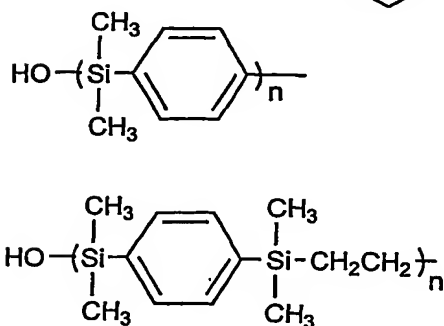


(式中、nは1～50の整数、Rは水素、またはアルキル基)  
等のようなシラノール基を含有する鎖状ポリシロキサン化合物、

15



20



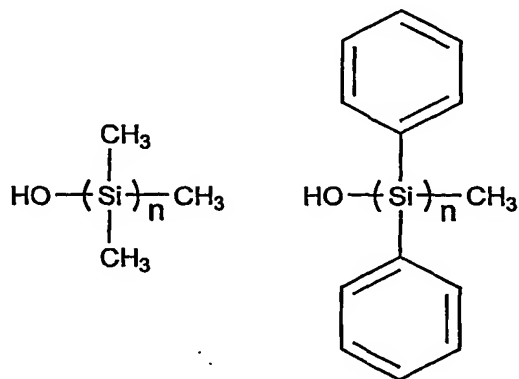
25

88

(式中、 $n$ は1～50の整数、 $R$ は水素、またはアルキル基)

等のような主鎖が珪素、炭素からなるポリマー末端にシラノール基が結合した化合物、

5

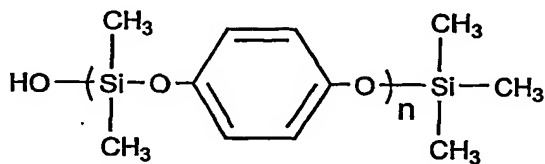


10

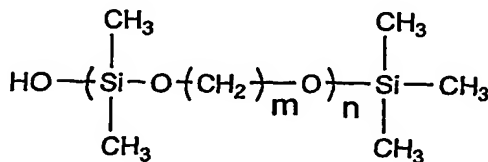
(式中、 $n$ は1～50の整数)

等のようなポリシラン主鎖末端にシラノール基が結合した化合物、

15



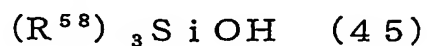
20



(式中、 $m$ は1～10の整数、 $n$ は1～50の整数)

等のような主鎖が珪素、炭素、酸素からなるポリマー末端にシラノール基が結合した化合物等が例示できる。このうち下記一般式(45)で表される化合物が好

25



(式中、 $R^{5,8}$ は炭素数1～20の1価の炭化水素基を示す。複数の $R^{5,8}$ は同一であってよく又は異なっているもよい。)

$R^{5,8}$ は、メチル基、エチル基、ビニル基、*t*-ブチル基、フェニル基が好ましく、さらにメチル基が好ましい。

- 5 中でも、入手が容易であり、効果の点から分子量の小さい $(CH_3)_3SiOH$ 等が好ましい。

上記、分子内に1個のシラノール基を有する化合物は、(メタ)アクリル系重合体の架橋性シリル基あるいは架橋により生成したシロキサン結合と反応することにより、架橋点の数を減少させ、硬化物に柔軟性を与えているものと推定される。

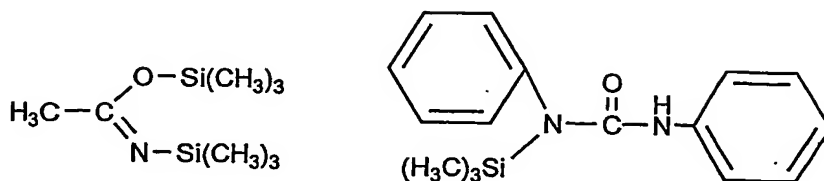
10

- 水分と反応することにより分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成し得る化合物は、特に限定されないが、水分と反応して生成する分子内に1個のシラノール基を有する化合物(加水分解生成物)が、上記一般式(45)で表される化合物が好ましい。例えば、特に限定されるわけではないが、後述するよう
- 15 な一般式(46)で表される化合物以外に下記の化合物を挙げることができる。

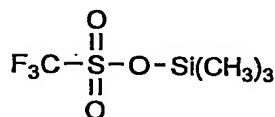
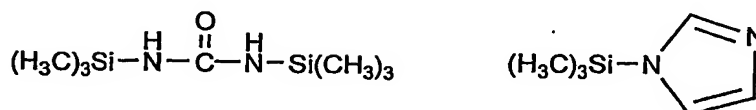
- N, O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド、N-(トリメチルシリル)アセトアミド、ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド、N-メチル-N-トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド、ビストリメチルシリル尿素、N-(*t*-ブチルジメチルシリル)N-メチルトリフルオロアセトアミド、
- 20 (N, N-ジメチルアミノ)トリメチルシラン、(N, N-ジエチルアミノ)トリメチルシラン、ヘキサメチルジシラザン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、N-(トリメチルシリル)イミダゾール、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルフォネート、トリメチルシリルフェノキシド、*n*-オクタノールのトリメチルシリル化物、2-エチルヘキサノールのトリメチルシリル化物、グリ
- 25 セリンのトリス(トリメチルシリル)化物、トリメチロールプロパンのトリス(トリメチルシリル)化物、

ペンタエリスリトールのトリス（トリメチルシリル）化物、ペンタエリスリトールのテトラ（トリメチルシリル）化物、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHHSi}(\text{CH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiNSi}(\text{CH}_3)_2$ 、

5



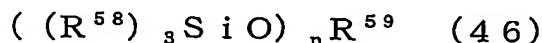
10



等が好適に使用できるが加水分解生成物の含有シラノール基の量からは $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHHSi}(\text{CH}_3)_3$ が特に好ましい。

15  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHHSi}(\text{CH}_3)_3$ が特に好ましい。

水分と反応することにより分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成し得る化合物は、特に限定されないが、上記化合物以外に下記一般式（46）で表される化合物が好ましい。



20 （式中、 $\text{R}^{58}$ は上述したものと同様である。 $n$ は正数を、 $\text{R}^{59}$ は活性水素含有化合物から一部あるいは全ての活性水素を除いた基を示す。）

$\text{R}^{58}$ は、メチル基、エチル基、ビニル基、 $t$ -ブチル基、フェニル基が好ましく、さらにメチル基が好ましい。

25  $(\text{R}^{58})_3\text{Si}$ 基は、3個の $\text{R}^{58}$ が全てメチル基であるトリメチルシリル基が特に好ましい。また、 $n$ は1～5が好ましい。

上記R<sup>59</sup>の由来となる活性水素含有化合物としては特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、n-ブタノール、i-ブタノール、t-ブタノール、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロパンジオール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等のアルコール類；フェノール、クレゾール、ビスフェノールA、ヒドロキノン等のフェノール類；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、アクリル酸、メタクリル酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ソルビン酸、シユウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸等のカルボン酸類；アンモニア；メチルアミン、ジメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、n-ブチルアミン、イミダゾール等のアミン類；アセトアミド、ベンズアミド等の酸アミド類、尿素、N, N'-ジフェニル尿素等の尿素類；アセトン、アセチルアセトン、2, 4-ヘプタジオン等のケトン類等が挙げられる。

上記一般式(46)で表される水分と反応することにより分子内に1個のシランノール基を有する化合物を生成し得る化合物は、例えば上述の活性水素含有化合物等に、トリメチルシリルクロリドやジメチル(t-ブチル)クロリド等のようなシリル化剤とも呼ばれる(R<sup>58</sup>)<sub>3</sub>Si基とともにハロゲン基等の活性水素と反応し得る基を有する化合物を反応させることにより得ることができるが、これらに限定されるものではない(ただし、R<sup>58</sup>は上述したものと同様である。)

上記一般式(46)で表される化合物を具体的に例示すると、アリロキシトリメチルシラン、N, O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド、N-(トリメチルシリル)アセトアミド、ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド、N-メチル-N-トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド、



ビストリメチルシリル尿素、N-(t-ブチルジメチルシリル) N-メチルトリフルオロアセトアミド、(N, N-ジメチルアミノ) トリメチルシラン、(N, N-ジエチルアミノ) トリメチルシラン、ヘキサメチルジシラザン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、N-(トリメチルシリル) イミダゾール、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルフォネート、トリメチルシリルフェノキシド、n-オクタノールのトリメチルシリル化物、2-エチルヘキサノールのトリメチルシリル化物、グリセリンのトリス(トリメチルシリル) 化物、トリメチロールプロパンのトリス(トリメチルシリル) 化物、ペンタエリスリトールのトリス(トリメチルシリル) 化物、ペンタエリスリトールのテトラ(トリメチルシリル) 化物、等が挙げられるが、これらに限定されない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

また、一般式  $((R^{60})_3SiO)(R^{61}O)_s)_tZ$  で表わすことができるような化合物、 $CH_3O(CH_2CH(CH_3)O)_5Si(CH_3)_3$ 、 $CH_2=CHCH_2(CH_2CH(CH_3)O)_5Si(CH_3)_3$ 、 $(CH_3)_3SiO(CH_2CH(CH_3)O)_5Si(CH_3)_3$ 、 $(CH_3)_3SiO(CH_2CH(CH_3)O)_7Si(CH_3)_3$

(式中、 $R^{60}$ は同一または異種の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基または水素原子、 $R^{61}$ は炭素数1～8の2価の炭化水素基、s、tは正の整数で、sは1～6、 $s \times t$ は5以上、Zは1～6価の有機基) 等も好適に使用できる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

水分と反応することにより分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成し得る化合物の中では、貯蔵安定性、耐候性等に悪影響を及ぼさない点で、加水分解後に生成する活性水素含有化合物はフェノール類、酸アミド類及びアルコール類が好ましく、活性水素含有化合物が水酸基であるフェノール類およびアルコール類が更に好ましい。

上記の化合物の中では、N，Oービス（トリメチルシリル）アセトアミド、Nー（トリメチルシリル）アセトアミド、トリメチルシリルフェノキシド、nーオクタノールのトリメチルシリル化物、2ーエチルヘキサノールのトリメチルシリル化物、グリセリンのトリス（トリメチルシリル）化物、トリメチロールプロパンのトリス（トリメチルシリル）化物、ペンタエリスリトールのトリス（トリメチルシリル）化物、ペンタエリスリトールのテトラ（トリメチルシリル）化物等が好ましい。

この水分と反応することにより分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成し得る化合物は、貯蔵時、硬化時あるいは硬化後に水分と反応することにより、分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成する。この様にして生成した分子内に1個のシラノール基を有する化合物は、上述のように（メタ）アクリル系重合体（I）の架橋性シリル基あるいは架橋により生成したシロキサン結合と反応することにより、架橋点の数を減少させ、硬化物に柔軟性を与えているものと推定される。

シラノール含有化合物の添加量は、硬化物の期待物性に応じて適宜調整可能である。シラノール含有化合物は、（メタ）アクリル系重合体（I）100重量部に対して0.1～50重量部、好ましくは0.3～20重量部、さらに好ましくは0.5～10重量部添加できる。0.1重量部未満では添加効果が現れず、50重量部を越えると架橋が不十分になり、硬化物の強度やゲル分率が低下しすぎる傾向がある。

また、シラノール含有化合物を（メタ）アクリル系重合体に添加する時期は特に限定されず、（メタ）アクリル系重合体の製造時に添加してもよく、硬化性組成物の作製時に添加してもよい。

<チクソ性付与剤（垂れ防止剤）>

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて垂れを防止し、作業性を良くするためにチクソ性付与剤（垂れ防止剤）を添加しても良い。

また、垂れ防止剤としては特に限定されないが、例えば、水添ヒマシ油誘導体類；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム等の金属石鹸類等が挙げられる。これらチクソ性付与剤（垂れ防止剤）は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

## 5 <光硬化性物質>

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて光硬化性物質を添加しても良い。光硬化性物質とは、光の作用によって短時間に、分子構造が化学変化をおこし、硬化などの物性的変化を生ずるものである。この光硬化性物質を添加することにより、硬化性組成物を硬化させた際の硬化物表面の粘着性（残留タックともいう）を低減できる。この光硬化性物質は、光をあてることにより硬化し得る物質であるが、代表的な光硬化性物質は、例えば室内の日の当たる位置（窓付近）に1日間、室温で静置することにより硬化させることができる物質である。この種の化合物には、有機単量体、オリゴマー、樹脂あるいはそれらを含む組成物など多くのものが知られており、その種類は特に限定されないが、例えば、不飽和アクリル系化合物、ポリケイ皮酸ビニル類あるいはアジド化樹脂等が挙げられる。

不飽和アクリル系化合物は、下記一般式（47）で表される不飽和基を有する単量体、オリゴマーあるいはこれらの混合物である。



式中、 $\text{R}^{62}$ は水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基または炭素数7～10のアラルキル基を示す。

不飽和アクリル系化合物としては、具体的には、エチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ネオペンチルアルコール等の低分子量アルコール類の（メタ）アクリル酸エステル類；ビスフェノールA、イソシアヌル酸等の酸あるいは上記低分子量アルコール等をエチレンオキシドやプロピレンオキシドで変性したアルコール類の（メタ）アクリル酸エステル類；主鎖がポリエーテルで末端に水酸基を有するポリエーテルポリオール、主鎖

がポリエーテルであるポリオール中でビニル系モノマーをラジカル重合することにより得られるポリマーポリオール、主鎖がポリエステルで末端に水酸基を有するポリエステルポリオール、主鎖がビニル系あるいは（メタ）アクリル系重合体であり、主鎖中に水酸基を有するポリオール等の（メタ）アクリル酸エステル類

5 ;ビスフェノールA型やノボラック型等のエポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させることにより得られるエポキシアクリレート系オリゴマー類；ポリオール、ポリイソシアネートおよび水酸基含有（メタ）アクリレート等を反応させることにより得られる分子鎖中にウレタン結合および（メタ）アクリル基を有するウレタンアクリレート系オリゴマー等が挙げられる。

10 ポリケイ皮酸ビニル類とは、シンナモイル基を感光基とする感光性樹脂であり、ポリビニルアルコールをケイ皮酸でエステル化したものの他、多くのポリケイ皮酸ビニル系誘導体が挙げられる。

アジド化樹脂は、アジド基を感光基とする感光性樹脂として知られており、通常はアジド化合物を感光剤として加えたゴム感光液のほか「感光性樹脂」（昭和

15 47年3月17日出版、印刷学会出版部発行、93頁～、106頁から、117頁～）に詳細な例示があり、これらを単独又は混合し、必要に応じて増感剤を加えて使用することができる。

上記の光硬化性物質の中では、取り扱い易いという理由で不飽和アクリル系化合物が好ましい。

20 光硬化性物質は、（メタ）アクリル系重合体100重量部に対して0.01～20重量部添加するのが好ましい。0.01重量部未満では効果が小さく、また20重量部を越えると物性への悪影響が出ることがある。なお、ケトン類、ニトロ化合物などの増感剤やアミン類等の促進剤を添加すると、効果が高められる場合がある。

25 <空気酸化硬化性物質>

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて空気酸化硬化性物質を添加しても良

い。空気酸化硬化性物質とは、空気中の酸素により架橋硬化できる不飽和基を有する化合物である。この空気酸化硬化性物質を添加することにより、硬化性組成物を硬化させた際の硬化物表面の粘着性（残留タックともいう）を低減できる。本発明における空気酸化硬化性物質は、空気と接触させることにより硬化し得る物質であり、より具体的には、空気中の酸素と反応して硬化する性質を有するものである。代表的な空気酸化硬化性物質は、例えば空気中で室内に1日間静置することにより硬化させることができる。

空気酸化硬化性物質としては、例えば、桐油、アマニ油等の乾性油；これら乾性油を変性して得られる各種アルキッド樹脂；乾性油により変性されたアクリル系重合体、エポキシ系樹脂、シリコーン樹脂；1，2-ポリブタジエン、1，4-ポリブタジエンを、C5～C8ジエンの重合体や共重合体、更には該重合体や共重合体の各種変性物（マレイン化変性物、ボイル油変性物など）などが具体例として挙げられる。これらのうちでは桐油、ジエン系重合体のうちの液状物（液状ジエン系重合体）やその変性物が特に好ましい。

上記液状ジエン系重合体の具体例としては、ブタジエン、クロロプレン、イソプレン、1，3-ペンタジエン等のジエン系化合物を重合又は共重合させて得られる液状重合体や、これらジエン系化合物と共重合性を有するアクリロニトリル、スチレンなどの単量体とをジエン系化合物が主体となるように共重合させて得られるNBR，SBR等の重合体や更にはそれらの各種変性物（マレイン化変性物、ボイル油変性物など）などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これら液状ジエン系化合物のうちでは液状ポリブタジエンが好ましい。

空気酸化硬化性物質は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また空気酸化硬化性物質と同時に酸化硬化反応を促進する触媒や金属ドライヤーを併用すると効果を高められる場合がある。これらの触媒や金属ドライヤーとしては、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ジルコニウム、オクチル酸

コバルト、オクチル酸ジルコニウム等の金属塩やアミン化合物等が例示される。

空気酸化硬化性物質は、(メタ)アクリル系重合体(I) 100重量部に対して0.01~20重量部添加するのが好ましい。0.01重量部未満では効果が小さく、また20重量部を越えると物性への悪影響が出ることもある。

#### 5 <酸化防止剤>

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて酸化防止剤を添加しても良い。酸化防止剤は各種のものが知られており、例えば大成社発行の「酸化防止剤ハンドブック」、シーエムシー化学発行の「高分子材料の劣化と安定化」(235~242)等に記載された種々のものが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

10 。

例えば、MARK PEP-36、MARK AO-23等のチオエーテル系(以上いずれもアデカアーガス化学製)、Irgafos 38、Irgafos 168、Irgafos P-EPQ(以上いずれも日本チバガイギー製)等のようなリン系酸化防止剤等が挙げられる。なかでも、以下に示したようなヒンダード

15 フェノール系化合物が好ましい。

ヒンダードフェノール系化合物としては、具体的には以下のものが例示できる。

2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、モノ(又はジ又はトリ)( $\alpha$ -メチルベンジル)

20 フェノール、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 5-ジ-tert-ブチル

25 キノン、トリエチレングリコール-ビス-[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、

- 1, 6-ヘキサンジオール-ビス [3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、2, 4-ビス- (n-オクチルチオ) -6- (4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルアニリノ) -1, 3, 5-トリアジン、ペンタエリスリチル-テトラキス [3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、2, 2-チオ-ジエチレンビス [3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、オクタデシル-3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、N, N'-ヘキサメチレンビス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナマミド)、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルフォス
- 5 フォネート-ジエチルエステル、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、ビス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル) カルシウム、トリス- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、2, 4-2, 4-ビス [(オクチルチオ) メチル] o-クレゾール、N, N'-
- 10 ビス [3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニル] ヒドラジン、トリス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスファイト、2- (5-メチル-2-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2- [2-ヒドロキシ-3, 5-ビス ( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル) フェニル] -2H-ベンゾトリアゾール、2- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル) ベ
- 15 ンゾトリアゾール、2- (3-*t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル) -5-クロロベンゾトリアゾール、2- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル) -5-クロロベンゾトリアゾール、2- (3, 5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2- (2'-ヒドロキシ-5'-*t*-オクチルフェニル) -ベンゾトリアゾール、メチル-3- [3-
- 20 *t*-ブチル-5- (2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) -4-ヒドロキシフェニル] プロピオネート-ポリエチレングリコール (分子量約300) との縮合
- 25

物、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール誘導体、2-（3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）-2-n-ブチルマロン酸ビス（1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ピペリジル）、2，4-ジ-tert-ブチルフェニル-3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等が挙げられる。

- 5 商品名で言えば、ノクラック200、ノクラックM-17、ノクラックSP、ノクラックSP-N、ノクラックNS-5、ノクラックNS-6、ノクラックNS-30、ノクラック300、ノクラックNS-7、ノクラックDAH（以上いずれも大内新興化学工業製）、MARK AO-30、MARK AO-40、MARK AO-50、MARK AO-60、MARK AO-616、MARK AO-635、MARK AO-658、MARK AO-80、MARK AO-15、MARK AO-18、MARK 328、MARK AO-37  
10 （以上いずれもアデカアーガス化学製）、IRGANOX-245、IRGANOX-259、IRGANOX-565、IRGANOX-1010、IRGANOX-1024、IRGANOX-1035、IRGANOX-1076、IRGANOX-1081、IRGANOX-1098、IRGANOX-1222、IRGANOX-1330、IRGANOX-1425WL（以上いずれも日本チバガイギー製）、Sumilizer GM、Sumilizer GA-80（  
15 以上いずれも住友化学製）等が例示できるがこれらに限定されるものではない。

- 酸化防止剤は後述する光安定剤と併用してもよく、併用することによりその効果  
20 を更に発揮し、特に耐熱性が向上することがあるため特に好ましい。予め酸化防止剤と光安定剤を混合してあるチヌビンC353、チヌビンB75（以上いずれも日本チバガイギー製）などを使用しても良い。

- 酸化防止剤の使用量は、（メタ）アクリル系重合体100重量部に対して0.1  
～10重量部の範囲であることが好ましい。0.1重量部未満では耐候性を改善  
25 の効果が少なく、10重量部超では効果に大差がなく経済的に不利である。

<光安定剤>



本発明の硬化性組成物には、必要に応じて光安定剤を添加しても良い。光安定剤は各種のものが知られており、例えば大成社発行の「酸化防止剤ハンドブック」、シーエムシー化学発行の「高分子材料の劣化と安定化」(235~242)等に記載された種々のものが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

- 5 特に限定はされないが、光安定剤の中でも、紫外線吸収剤が好ましく、具体的には、チヌビンP、チヌビン234、チヌビン320、チヌビン326、チヌビン327、チヌビン329、チヌビン213 (以上いずれも日本チバガイギー製) 等のようなベンゾトリアゾール系化合物やチヌビン1577等のようなトリアジン系、CHIMASSORB81等のようなベンゾフェノン系、チヌビン120 (日本チバガイギー製) 等のようなベンゾエート系化合物等が例示できる。

また、ヒンダードアミン系化合物も好ましく、そのような化合物を以下に記載する。

- コハク酸ジメチルー1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ [{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル} {(2, 2, 6, 6-テトラメチルー4-ピペリジル) イミノ}], N, N'-ビス(3アミノプロピル) エチレンジアミン-2, 4-ビス [N-ブチルーN-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルー4-ピペリジル) アミノ] -6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン縮合物、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルー4-ピペリジル) セバケート、コハク酸-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルー4-ピペリディニル) エステル等が挙げられる。

- 商品名で言えば、チヌビン622LD、チヌビン144、CHIMASSORB944LD、CHIMASSORB119FL、Irgafos168、(以上いずれも日本チバガイギー製)、MARK LA-52、MARK LA-57、MARK LA-62、MARK LA-67、MARK LA-63、MARK LA-68、MARK LA-82、MARK LA-87、(以上いずれも

アデカアーガス化学製)、サノールLS-770、サノールLS-765、サノールLS-292、サノールLS-2626、サノールLS-1114、サノールLS-744、サノールLS-440（以上いずれも三共製）などが例示できるがこれらに限定されるものではない。

- 5 更には紫外線吸収剤とヒンダードアミン系化合物の組合せはより効果を発揮することがあるため、特に限定はされないが併用しても良く、併用することが好ましいことがある。

- 光安定剤は前述した酸化防止剤と併用してもよく、併用することによりその効果を更に発揮し、特に耐候性が向上することがあるため特に好ましい。予め光安定剤と酸化防止剤を混合してあるチヌビンC353、チヌビンB75（以上いずれも日本チバガイギー製）などを使用しても良い。
- 10

光安定剤の使用量は、(メタ)アクリル系重合体(I)100重量部に対して0.1～10重量部の範囲であることが好ましい。0.1重量部未満では耐候性を改善の効果が少なく、10重量部超では効果に大差がなく経済的に不利である。

15 その他の添加剤

- 本発明の硬化性組成物には、硬化性組成物又は硬化物の諸物性の調整を目的として、必要に応じて各種添加剤を添加してもよい。このような添加物の例としては、たとえば、難燃剤、老化防止剤、ラジカル禁止剤、紫外線吸収剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、発泡剤、などがあげられる。これらの各種添加剤は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。
- 20

このような添加物の具体例は、たとえば、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号の各明細書などに記載されている。

- 25 本発明の硬化性組成物は、すべての配合成分を予め配合密封保存し、施工後空气中の湿気により硬化する1成分型として調製しても良く、硬化剤として別途硬

化触媒、充填材、可塑剤、水等の成分を配合しておき、該配合材と重合体組成物を使用前に混合する2成分型として調整しても良い。2成分型にすると、2成分の混合時に着色剤を添加することができ、例えば、サイディングボードの色に合わせたシーリング材を提供する際に、限られた在庫で豊富な色揃えをすることが可能となるなど、市場から要望されている多色化対応が容易となり、低層建物用等により好ましい。着色剤は、例えば顔料と可塑剤、場合によっては充填材を混合しペースト化したものを用いると作業し易い。また、更に2成分の混合時に遅延剤を添加することにより硬化速度を作業現場にて微調整することができる。

<<硬化物>>

## 10 <用途>

本発明の硬化性組成物は、限定はされないが、建築用弾性シーリング材や複層ガラス用シーリング材等のシーリング材、太陽電池裏面封止材などの電気・電子部品材料、電線・ケーブル用絶縁被覆材などの電気絶縁材料、粘着剤、接着剤、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、コーティング材、発泡体、電気電子用ポッティング剤、フィルム、ガスケット、成型材料、各種成形材料、および、網入りガラスや合わせガラス端面（切断部）の防錆・防水用封止材、自動車部品、電機部品、各種機械部品などにおいて使用される液状シール剤、等の様々な用途に利用可能である。

20

## [実施例]

以下に、本発明の具体的な実施例を比較例と併せて説明するが、本発明は、下記実施例に限定されるものではない。

下記実施例および比較例中「部」および「%」は、それぞれ「重量部」および「重量%」を表す。また、本実施例において「トリアミン」とは、ペンタメチルジエチレントリアミンをいう。

下記実施例中、「数平均分子量」および「分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いた標準ポリスチレン換算法により算出した。ただし、GPCカラムとしてポリスチレン架橋ゲルを充填したもの（shodex GPC K-804；昭和電  
5 工製）、GPC溶媒としてクロロホルムを用いた。

（製造例1）

（末端にアルケニル基を有するアクリル酸n-ブチル重合体の製造方法）

攪拌機、ジャケット付きの250L反応機を窒素置換し、CuBr（1.09 kg）、アセトニトリル（11.4 kg）、アクリル酸n-ブチル（26.0 kg）及び2, 5-ジブromoアジピン酸ジエチル（2.28 kg）を加え、70℃  
10 で30分程度攪拌した。これにトリアミン（43.9 g）を加え、反応を開始した。反応途中アクリル酸n-ブチル（104 kg）を連続的に滴下した。アクリル酸n-ブチルの滴下途中にトリアミン（176 g）を分割添加した。反応開始から4時間後に80℃で減圧下、加熱攪拌することにより未反応のモノマー、ア  
15 セトニトリルを脱揮した。濃縮物にアセトニトリル（45.7 kg）、1, 7-オクタジエン（14.0 kg）、トリアミン（439 g）を添加して8時間攪拌を続けた。混合物を80℃で減圧下、加熱攪拌することによりアセトニトリル、未反応の1, 7-オクタジエンを脱揮させ、濃縮した。濃縮物にトルエン（130 kg）を加え、重合体を溶解させた。重合体混合物中の固体銅をバグフィルター（HAYWARD製、公称濾布孔径1 μm）によりろ過した。ろ液にキョーワ  
20 ード500SH（協和化学製：重合体100重量部に対して0.5重量部）、キョーワード700SL（協和化学製：重合体100重量部に対して0.5重量部）を添加し、酸素窒素混合ガス雰囲気下（酸素濃度6%）で100℃、3時間加熱攪拌した。混合物中の不溶分をろ別した。ろ液を濃縮し、重合体を得た。重合体  
25 を180℃で12時間加熱脱揮（減圧度10 torr以下）することにより重合体中からBr基を脱離させた。

重合体にトルエン（重合体100重量部に対して100重量部）、キョーワード500SH（協和化学製：共重合体100重量部に対して1重量部）、キョーワード700SL（協和化学製：重合体100重量部に対して1重量部）、ヒンダードフェノール系酸化防止剤（Irganox 1010；チバスペシヤリティケミカルズ0.01部）を添加し、酸素窒素混合ガス雰囲気下（酸素濃度6%）で150℃、4時間加熱攪拌した。混合物中の不溶分をろ別した。ろ液を濃縮し、アルケニル基末端アクリル酸n-ブチル重合体[P1]を得た。

重合体[P1]の数平均分子量は24300、分子量分布は1.2であった。重合体1分子あたりに導入された平均のアルケニル基の数を<sup>1</sup>H NMR分析により求めたところ、1.8個であった。

#### （製造例2）

（末端に架橋性シリル基を有するアクリル酸n-ブチル重合体の製造方法）

攪拌機、ジャケット付きの140L反応機耐圧反応容器に重合体[P1]（65kg）、ジメトキシメチルヒドロシラン（1.1kg）、オルトギ酸メチル（0.55kg）、および0価白金の1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン錯体のキシレン溶液（重合体1kgに対して白金として10mg）を仕込んだ。混合物を窒素雰囲気下、100℃で1時間加熱攪拌した。混合物の揮発分を減圧留去することにより、架橋性シリル基末端アクリル酸n-ブチル重合体（[P2]）を得た。得られた重合体[P2]の数平均分子量はGPC測定（ポリスチレン換算）により24600、分子量分布は1.3であった。重合体1分子あたりに導入された平均のシリル基の数を<sup>1</sup>H NMR分析により求めたところ、1.8個であった。

#### （製造例3）

（末端にアクリロイル基を有するアクリル酸n-ブチル重合体の製造方法）

臭化第一銅を触媒、ペンタメチルジエチレントリアミンを配位子、ジエチルー2,5-ジプロモアジペートを開始剤としてアクリル酸n-ブチルを重合し、数平

均分子量 25200、分子量分布 1.20 の臭素末端アクリル酸  $n$ -ブチル重合体を得た。

- この重合体 300 g を N, N-ジメチルアセトアミド (300 mL) に溶解させ、アクリル酸カリウム 5.3 g を加え、窒素雰囲気下、70℃で 3 時間加熱攪拌し、アクリロイル基末端アクリル酸  $n$ -ブチル重合体 ([P3]) の混合物を得た。この混合液の N, N-ジメチルアセトアミドを減圧留去した後、残さにトルエンを加えて、不溶分をろ過により除去した。濾液のトルエンを減圧留去して、重合体 [P3] を精製した。精製後の重合体 [P3] の数平均分子量は 27100、分子量分布は 1.31、平均末端アクリロイル基数は 2.0 であった。

10 (実施例 1～27) (表面タックの評価)

- 製造例 1 で得られた重合体 [P1] 100 部にシリカ系充填材 (アエロジル R 974 : 日本アエロジル製)、表面タック改質剤 (II) (種類、量は表 1 に記載)、酸化防止剤 (イルガノックス 1010 : チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製) を配合し、3 本ペイントロールを用いて充分混合した後、硬化剤として鎖状シロキサン (分子中に平均 5 個のヒドロシリル基と平均 5 個の  $\alpha$ -メチルスチレン基を含有する) と、白金触媒 (0 価白金の 1, 1, 3, 3-テトラメチルー 1, 3-ジビニルジシロキサン錯体)、及び硬化遅延剤 (3, 5-ジメチルー 1-ヘキシノー 3-オール) を添加し、充分攪拌混練した。各成分の添加量を表 1 に示した。次に、この組成物を塗工することにより約 2 mm 厚のシートを作成し、表 1 に記載の条件で硬化養生させた後、硬化物の表面タックを観測した。各結果を表 2 に示した。

本発明の表面タックについては、◎は残留タックが無いにあるいはほとんどない良好な状態を表し、○、△、×となるにつれて順にタックが増加し、×では表面がベタツイている状態 (不良) を表す。

- 25 またアエロジル R 974 を用いなかった実施例 7、8、23、24 については、表 1 中の各種添加剤を所定量配合した硬化性組成物を 50℃×24 時間保管後

、23℃まで冷却したときの硬化性組成物の目視による状態を観測し、表2に示した。組成物は、貯蔵後も均一であった。

(比較例1、2)

製造例1で得られた重合体[P1]に対し、表面タック改質剤(II)を用  
5 いなかった以外は実施例1、4と同様の方法で硬化物を作製し、同様に硬化物の表面タックを観測した。表面がべたつき、表面タックは不良であった。

(比較例3)

製造例1で得られた重合体[P1]100部に対し、表面タック改質剤(II)  
10 )の代わりに流動パラフィン2部を用いた以外は実施例7と同様の方法で硬化物を作製し、同様に硬化物の表面タックを観測した。また硬化性組成物を50℃×24時間保管後、23℃まで冷却したときの硬化性組成物の目視による状態を観測し、表2に示した。貯蔵後の組成物は均一ではなく、相分離していた。

15

20

25

表 1

	固体化合物 (I I)		アエロジル R 9 7 4	酸化防 止剤	硬化剤	硬化触 媒	硬化遅 延剤	硬化 条件
	①	部数	部数	部数	部数	部数	部数	②
実施例 1	A	0. 2 5	1 0	1	3. 5	0. 0 2	0. 0 7	G
実施例 2	A	0. 5	1 0	1	3. 5	0. 0 2	0. 0 7	G
実施例 3	A	1. 0	1 0	1	3. 5	0. 0 2	0. 0 7	G
実施例 4	A	0. 2 5	1 0	1	3. 5	0. 0 2	0. 0 7	H
実施例 5	A	0. 5	1 0	1	3. 5	0. 0 2	0. 0 7	H
実施例 6	A	1. 0	1 0	1	3. 5	0. 0 2	0. 0 7	H
実施例 7	A	0. 5	0	1	3. 5	0. 0 2	0. 0 7	H
実施例 8	A	1. 0	0	1	3. 5	0. 0 2	0. 0 7	H
実施例 9	A	0. 5	2 0	1	3. 5	0. 0 2	0. 0 7	H
実施例 10	A	0. 5	1 0	0	3. 5	0. 0 2	0. 0 7	H
実施例 11	A	0. 5	1 0	1	2. 3	0. 0 2	0. 0 7	H
実施例 12	A	0. 5	1 0	1	4. 1	0. 0 2	0. 0 7	H
実施例 13	A	0. 5	1 0	1	3. 5	0. 0 1	0. 0 7	H
実施例 14	A	0. 5	1 0	1	3. 5	0. 0 3	0. 0 7	H
実施例 15	A	0. 5	1 0	1	3. 5	0. 0 2	0	H
実施例 16	A	0. 5	1 0	1	3. 5	0. 0 2	0. 0 4	H
実施例 17	B	0. 5	1 0	1	3. 5	0. 0 2	0. 0 7	G
実施例 18	B	1. 0	1 0	1	3. 5	0. 0 2	0. 0 7	G
実施例 19	B	2. 0	1 0	1	3. 5	0. 0 2	0. 0 7	G
実施例 20	B	0. 5	1 0	1	3. 5	0. 0 2	0. 0 7	H
実施例 21	B	1. 0	1 0	1	3. 5	0. 0 2	0. 0 7	H
実施例 22	B	2. 0	1 0	1	3. 5	0. 0 2	0. 0 7	H
実施例 23	B	1. 0	0	1	3. 5	0. 0 2	0. 0 7	H
実施例 24	B	2. 0	0	1	3. 5	0. 0 2	0. 0 7	H
実施例 25	C	0. 5	1 0	1	3. 5	0. 0 2	0. 0 7	H
実施例 26	D	0. 5	1 0	1	3. 5	0. 0 2	0. 0 7	H
実施例 27	E	0. 5	1 0	1	3. 5	0. 0 2	0. 0 7	H
比較例 1	—	0	1 0	1	3. 5	0. 0 2	0. 0 7	G
比較例 2	—	0	1 0	1	3. 5	0. 0 2	0. 0 7	H
比較例 3	F	2. 0	0	1	3. 5	0. 0 2	0. 0 7	H

表中の部数は全て重合体 [P 1] 1 0 0 部に対する重量部。

① A : ユニスター M-9 6 7 6 (ステアリン酸ステアリル : 日本油脂社製)、B : パラフィン (和光純薬社製)、C : LUVAX-2 1 9 1 (日本精鐵社製)、D : サンワックス 1 5 1-P (三洋化成社製)、E : ステアリン酸メチル (和光純薬社製)、F : 流動パラフィン (和光純薬社製)

② G : 1 5 0 °C × 1 時間、H : 1 8 0 °C × 3 0 分



表 2

	表面タック	貯蔵安定性
	③	④
実施例 1	◎	—
実施例 2	◎	—
実施例 3	◎	—
実施例 4	◎	—
実施例 5	◎	—
実施例 6	◎	—
実施例 7	○	均一
実施例 8	○	均一
実施例 9	◎	—
実施例 10	◎	—
実施例 11	◎	—
実施例 12	◎	—
実施例 13	◎	—
実施例 14	◎	—
実施例 15	◎	—
実施例 16	◎	—
実施例 17	◎	—
実施例 18	◎	—
実施例 19	◎	—
実施例 20	◎	—
実施例 21	◎	—
実施例 22	◎	—
実施例 23	○	均一
実施例 24	○	均一
実施例 25	○	—
実施例 26	△	—
実施例 27	○	—
比較例 1	×	—
比較例 2	×	—
比較例 3	○	分離

③ 表面タック：

良好 ← ◎ &gt; ○ &gt; △ &gt; × → 不良(べたつく)

④ 表中の各種添加剤を所定量配合した硬化性組成物を 50℃×24 時間保管後、23℃まで冷却したときの硬化性組成物の目視による状態観測。

## (実施例 28～30) (引張物性の評価)

製造例 1 で得られた重合体 [P 1] 100 部にシリカ系充填材 (アエロジル R 974 : 日本アエロジル製) 10 部、表面タック改質剤 (I I) (種類、量は表 3 に記載)、酸化防止剤 (イルガノックス 1010 : チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製) 1 部を配合し、3 本ペイントロールを用いて充分混合した後、硬化剤として鎖状シロキサン (分子中に平均 5 個のヒドロシリル基と平均 5 個の  $\alpha$ -メチルスチレン基を含有する) 3.5 部と、白金触媒 (0 価白金の 1, 1, 3, 3-テトラメチルー 1, 3-ジビニルジシロキサン錯体) 0.02 部、及び硬化遅延剤 (3, 5-ジメチルー 1-ヘキシノー 3-オール) 0.07 部を添加し、充分攪拌混練した後、得られた硬化性組成物を 50℃の真空オーブン内にて充分脱泡した後、ステンレス製の金型に流し込み、温度 180℃でプレス加硫を 10 分間行い、引き続き 180℃で 22 時間 2 次加硫を行った。このようにして得られた約 2 mm 厚のシート状の硬化物において、2 (1/3) 号形ダンベル型試験片 (J I S K 7113) を打ち抜き、引張物性 (島津製オートグラフ使用、測定温度 : 23℃、引張速度 : 200 mm/sec) を評価し、結果を表 3 に示した。

## (比較例 4)

製造例 1 で得られた重合体 [P 1] に対し、表面タック改質剤 (I I) を用いなかった以外は実施例 28 と同様の方法で硬化物を作製し、同様に表面タック及び引張物性を評価し、結果を表 3 に示した。表面タックは不良であった。

表 3

	固体化合物 (I I)		M50	T <sub>B</sub>	E <sub>B</sub>	表面タック
	①	部数	MP <sub>a</sub>	MP <sub>a</sub>	%	②
実施例 28	A	0.5	0.10	1.89	450	◎
実施例 29	A	1.0	0.11	2.03	470	◎
実施例 30	B	2.0	0.10	1.81	450	◎
比較例 4	—	0	0.12	1.61	380	×

表中の部数は全て重合体 [P1] 100部に対する重量部。

① A：ユニスターM-9676（ステアリン酸ステアリル：日本油脂社製）、B：パラフィン（和光純薬社製）

② 表面タック：良好 ← ◎ > ○ > △ > × → 不良(べたつく)

(実施例 31～34)

製造例 2 で得られた重合体 [P2] 100部に、表面タック改質剤 (I I)（種類、量は表 4 に記載）、各種硬化触媒（種類と添加部数は表 4 に記載）を添加し充分攪拌混練した後、約 2 mm 厚のシート状に塗工し、65℃で 24 時間硬化養生させた後、硬化物の表面タックを観測し、結果を表 4 に示した。

(比較例 5、6)

製造例 2 で得られた重合体 [P2] に対し、表面タック改質剤 (I I) を用いなかった以外は実施例 31、32 と同様の方法で硬化物を作製し、同様に硬化物の表面タックを観測し、結果を表 4 に示した。表面タックは不良であった。

(実施例 35)

製造例 3 で得られた重合体 [P3] 100部に、ステアリン酸ステアリル（ユニスターM-9676：日本油脂株式会社製）1部、ターシャリーブチルパーオキシイソプロピルカーボネート（パーブチル I：日本油脂株式会社製）0.5部を添加し充分攪拌混練した後、約 2 mm 厚のシート状に塗工し、180℃で 30 分硬化養生させた後、硬化物の表面タックを観測し、結果を表 4 に示した。

(比較例 7)

製造例 3 で得られた重合体 [P 3] に対し、表面タック改質剤 (I I) を用いなかった以外は実施例 3 5 と同様の方法で硬化物を作製し、同様に硬化物の表面タックを観測し、結果を表 4 に示した。

5

表 4

10

	重合体	固体化合物 (I I)		触媒 ②	硬化条件 ③	表面タック ④
		①	部数			
実施例 3 1	P 2	A	1. 0	C	F	◎
実施例 3 2	P 2	A	1. 0	D	F	◎
実施例 3 3	P 2	B	2. 0	C	F	◎
実施例 3 4	P 2	B	2. 0	D	F	○
実施例 3 5	P 3	A	1. 0	E	G	◎
比較例 5	P 2	—	0	C	F	×
比較例 6	P 2	—	0	D	F	×
比較例 7	P 3	—	0	E	G	×

表中の部数は全て重合体 1 0 0 部に対する重量部。

15

① A : ユニスター M-9 6 7 6 (ステアリン酸ステアリル : 日本油脂社製)、B : パラフィン (和光純薬社製)

② C : U-2 2 0 (ジブチル錫ジアセチルアセトナート、1 部)、D : OT/LA (オクチル酸錫/ラウリルアミン = 2 部/0. 5 部)、E : パープチル I (ターシャリーブチルパーオキシイソプロピルカーボネート : 日本油脂社製、0. 5 部)

③ F : 6 5 °C × 2 4 時間、G : 1 8 0 °C × 3 0 分

架橋性官能基を少なくとも 1 個有する (メタ) アクリル系重合体と圧力 1 a t m 下で融点 3 0 °C 以上 2 0 0 °C 以下の表面タック改質剤を用いた硬化性組成物は、引張物性及び表面タックが良好な硬化物を与えた。

### 産業上の利用可能性

本発明は、架橋性官能基を少なくとも1個有する（メタ）アクリル系重合体、及び、圧力1 a t m下での融点が30℃以上200℃以下である表面タック改質  
5 剤を含有する硬化性組成物であり、その硬化性組成物を硬化させた硬化物の機械物性などを、あまり低下させることなく、表面タックを減少させ、且つ硬化性組成物の保管中に配合物が分離しにくい組成物を与えることができる。

10

15

20

25

## 請求の範囲

1. 制御ラジカル重合により製造される、架橋性官能基を少なくとも1個有する(メタ)アクリル系重合体(I) 100重量部、及び、圧力1 atm下での融点  
5 点が30℃以上200℃以下である表面タック改質剤(II) 0.1~10重量部を含有する硬化性組成物。
2. (メタ)アクリル系重合体(I)の分子量分布が1.8未満である請求の範囲第1項に記載の硬化性組成物。
3. (メタ)アクリル系重合体(I)の架橋性官能基が、架橋性シリル基である  
10 請求の範囲第1項または第2項に記載の硬化性組成物。
4. (メタ)アクリル系重合体(I)の架橋性官能基が、アルケニル基である請求の範囲第1項または第2項に記載の硬化性組成物。
5. (メタ)アクリル系重合体(I)の架橋性官能基が、水酸基である請求の範囲第1項または第2項に記載の硬化性組成物。
- 15 6. (メタ)アクリル系重合体(I)の架橋性官能基が、アミノ基である請求の範囲第1項または第2項に記載の硬化性組成物。
7. (メタ)アクリル系重合体(I)の架橋性官能基が、重合性の炭素-炭素二重結合を有する基である請求の範囲第1項または第2項に記載の硬化性組成物。
8. (メタ)アクリル系重合体(I)の架橋性官能基が、エポキシ基である  
20 請求の範囲第1項または第2項に記載の硬化性組成物。
9. 制御ラジカル重合が、リビングラジカル重合である請求の範囲第1項~第8項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
10. リビングラジカル重合が、原子移動ラジカル重合である請求の範囲第9項に記載の硬化性組成物。

- 1 1. 原子移動ラジカル重合の触媒が、周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族の元素より選ばれる金属の錯体であることを特徴とする請求の範囲第10項に記載の硬化性組成物。
- 1 2. 金属錯体が銅、ニッケル、ルテニウム、または鉄の錯体からなる群より  
5 選ばれることを特徴とする請求の範囲第11項に記載の硬化性組成物。
- 1 3. 金属錯体が銅の錯体である請求の範囲第12項に記載の硬化性組成物。
- 1 4. 表面タック改質剤 (I I) の圧力 1 a t m 下での融点が 4 0 ° C 以上  
1 5 0 ° C 以下である請求の範囲第1項に記載の硬化性組成物。
- 1 5. 表面タック改質剤 (I I) が、脂肪族炭化水素系化合物、脂肪族カルボ  
10 ン酸、脂肪族アルコール、脂肪族カルボン酸エステル、天然ワックス、脂肪族カルボン酸アミド、および有機重合体からなる群より選ばれることを特徴とする請求の範囲第1項～第14項のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
- 1 6. 脂肪族炭化水素系化合物が、J I S K 2 2 3 5 に規定されている石油ワックスである請求の範囲第15項に記載の硬化性組成物。
- 15 1 7. 脂肪族カルボン酸が、炭素数 1 0 以上の脂肪族カルボン酸である請求の範囲第15項に記載の硬化性組成物。
- 1 8. 脂肪族アルコールが、炭素数 1 3 以上の脂肪族アルコールである請求の範囲第15項に記載の硬化性組成物。
- 1 9. 脂肪族カルボン酸エステルが、炭素数 1 0 以上の脂肪族カルボン酸と、  
20 脂肪族アルコールから得られるエステル化合物、及び／又は、脂肪族カルボン酸と炭素数 1 3 以上の脂肪族アルコールから得られるエステル化合物である請求の範囲第15項に記載の硬化性組成物。
- 2 0. 天然ワックスが、カルナバロウ、カンデリラロウ、蜜ロウ、鯨ロウ、イボタロウ、および、モンタンワックスからなる群より選ばれることを特徴とする  
25 請求の範囲第15項に記載の硬化性組成物。

## 115

21. 脂肪族カルボン酸アミドが、炭素数6以上の脂肪族カルボン酸と、アンモニア、メチレンジアミン、1,2-エチレンジアミン、m-キシリレンジアミン、およびp-フェニレンジアミンからなる群より選択される一種以上のアミンとの反応により得られるアミド化合物であることを特徴とする請求の範囲第15項に記載の硬化性組成物。

5

22. 有機重合体がポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリジアリルフタレート、ポリカーボネート、ポリエーテル系重合体、ポリエステル系重合体、および熱可塑性樹脂からなる群より選ばれることを特徴とする請求の範囲第15項に記載の硬化性組成物。

10 23. ポリエーテル系重合体が、ポリテトラメチレンエーテルグリコールである請求の範囲第22項に記載の硬化性組成物。

24. ポリエステル系重合体が、多価カルボン酸と多価アルコールの脱水縮合により得られる縮合型ポリエステル系重合体、及び／又はラクトン類の開環重合により得られる重合体であることを特徴とする請求の範囲第22項に記載の硬化

15 性組成物。

25. 制御ラジカル重合により製造される、架橋性官能基を少なくとも1個有する(メタ)アクリル系重合体(I)100重量部に、圧力1atm下での融点が30℃以上200℃以下である表面タック改質剤(II)0.1~10重量部を添加することを特徴とする硬化物表面のタック改善方法。

20

25



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009624

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C08L33/06, C08K5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C08L33/06, C08K5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-178456 A (Kaneka Corp.), 27 June, 2000 (27.06.00), Claims; Par. Nos. [0156] to [0158], [0218] to [0238] & WO 00/20498 A1 & EP 1179568 A1 & US 2004-29990 A1 & CA 2346357 A	1-15, 22-23, 25
Y	JP 5-271556 A (Kaneka Corp.), 19 October, 1993 (19.10.93), Claims; Par. Nos. [0051] to [0054] (Family: none)	14-15, 22-24

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
30 September, 2004 (30.09.04)

Date of mailing of the international search report  
19 October, 2004 (19.10.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009624

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-119527 A (Kaneka Corp.), 25 April, 2000 (25.04.00), Claims (Family: none)	1-25

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L33/06, C08K5/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L33/06, C08K5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-178456 A(鐘淵化学工業株式会社)2000.06.27, 特許請求の範囲, 段落【0156】—【0158】, 【0218】—【0238】 & WO 00/20498 A1 & EP 1179568 A1 & US 2004-29990 A1 & CA 2346357 A	1-15, 22-23, 25
Y	JP 5-271556 A(鐘淵化学工業株式会社)1993.10.19, 特許請求の範囲, 段落【0051】—【0054】(ファミリーなし)	14-15, 22-24

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献  
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.09.2004

国際調査報告の発送日

19.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐々木 秀次

4 J

8930

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-119527 A(鐘淵化学工業株式会社)2000. 04. 25, 特許請求の 範囲(ファミリーなし)	1-25